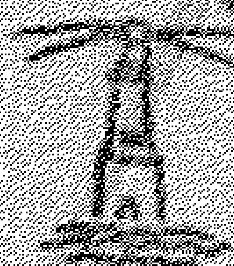
مبادئ الكيمياء العملية

تأليف
د. أحمد مدحت إسلام
د. السيد علي حسن
د. إسماعيل بسيوني هنوت
د. أحمد محمد النجار



دار المعارف

مبادئ الكيمياء العملية

تأليف

دكتور أحمد مدحت اسلام

أستاذ ورئيس قسم الكيمياء

كلية العلوم – جامعة الأزهر

دكتور السيد على حسن

أستاذ الكيمياء الطبيعية

كلية العلوم – جامعة الأزهر

دكتور اسماعيل بسيونى حنوت

أستاذ الكيمياء العضوية

كلية العلوم – جامعة الأزهر

دكتور أحمد محمد النجار

أستاذ الكيمياء العضوية

كلية العلوم – جامعة الأزهر

الطبعة السابعة

١٩٨٢



دار المعارف

مقدمة

يشمل هذا الكتاب على منهج الكيمياء العلمية لطلاب المراحل الأولى بكليات الهندسة والطب والزراعة والعلوم والصيدلة وكليات المعلمين بجامعات جمهورية مصر العربية وغيرها من المعاهد العلمية الأخرى .

وينقسم هذا الكتاب إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

القسم الأول منها خاص بالتحليل الكيفي ويشتمل على الكشف عن كل من الشق الحمضى والقاعدى فى المركبات البسيطة الصلبة أو فى المخاليط أو على هيئة سوائل .

ويحتوى القسم الثانى من هذا الكتاب على التحليل الكيفى للمركبات العضوية الشائعة كالهيدروكربونات والكحولات والألدهيدات وغيرها . . .

أما القسم الثالث فيشمل على التحليل الكمى الحجمى بأنواعه المختلفة .

ولقد راعينا فى هذا الكتاب أن نقدم للطالب شرحاً وافياً للأسس النظرية للتجارب المختلفة التى يقوم بها حتى يتمكن من إدراك أهمية هذه التجارب وعلاقتها بالدراسة النظرية .

ونحن نرجو بذلك أن نكون قد أضفنا إضافة جديدة إلى المكتبة العربية .

والله ولى التوفيق

المؤلفون

بسم الله الرحمن الرحيم

محتويات الكتاب

الموضوع	الصفحة

الموضوع الصفحة

القسم الثانى

التحليل الكيفى للمركبات العضوية

الموضوع | الصفحة

الموضوع	الصفحة

القسم الأول

التحليل الكيفي

للمركبات غير العضوية

الباب الأول

اختبارات تمهيدية

ينقسم التحليل الكيميائى إلى قسمين رئيسيين :

التحليل الكيفى : Quantitative Analysis

والغرض منه هو الكشف عن أى مادة مجهولة سواء كانت ملحاً بسيطاً أو مخلوطاً من عدة مواد للتعرف على مكوناتها .

التحليل الكمى Qualitative Analysis .

ويختص بتقدير نسبة هذه المكونات بعضها إلى البعض .

ولا بد أن تجرى عمليات التحليل الكيفى أولا للتعرف على مكونات المادة المختبرة حتى يمكن اختيار الطرق المناسبة التى يجب اتباعها فى التحليل الكمى :

وهناك نوعان من الاختبارات المستخدمة فى التحليل الكيفى هما :

١ ــ الاختبارات الجافة Dry Tests .

وتجرى على المادة الصلبة .

٢ ــ الاختبارات الرطبة Wet Tests

وتجرى على محاليل المواد .

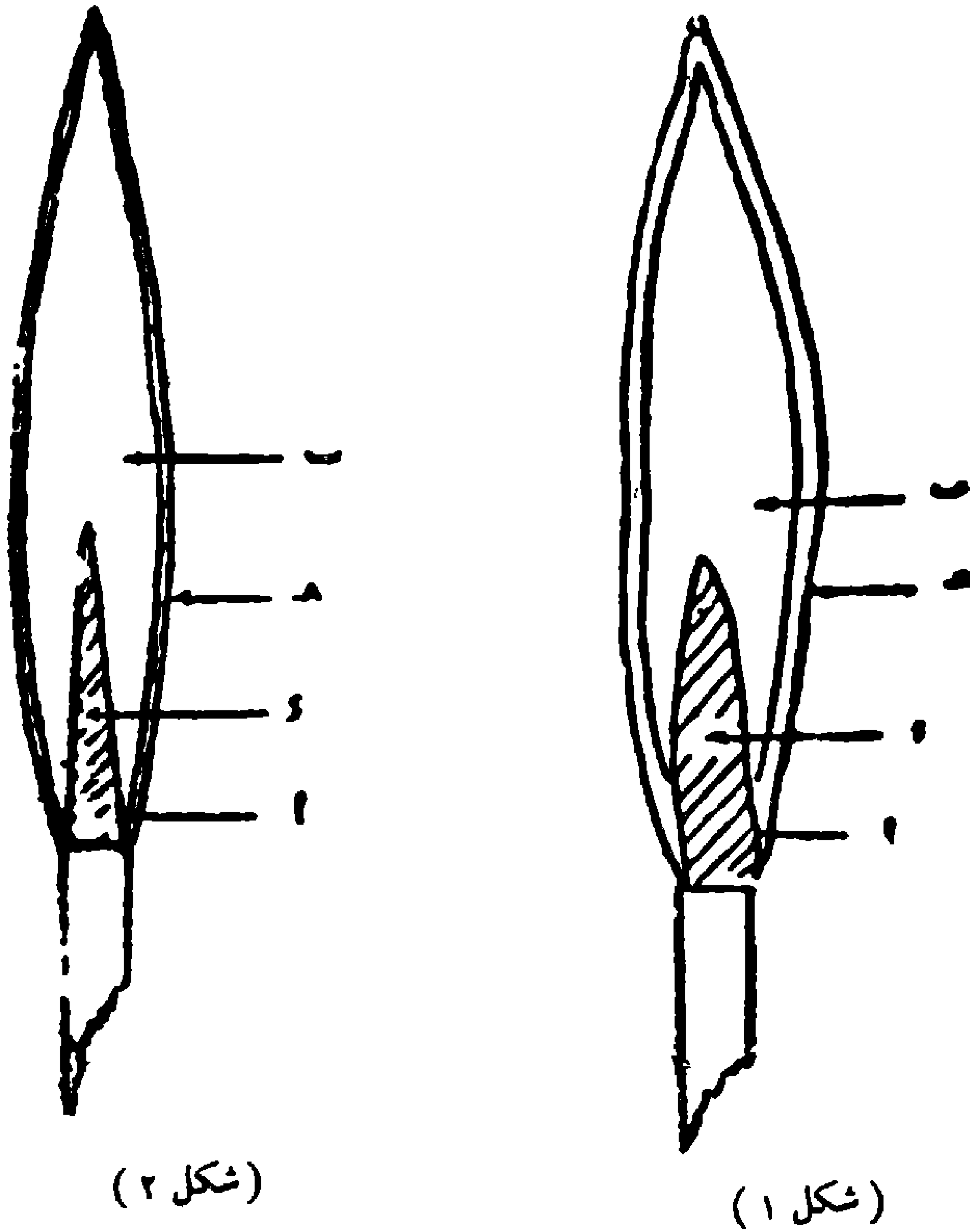
ويعتمد التحليل الكيفى أساساً على الاختبارات الرطبة وإن كان للاختبارات الجافة أهميتها فى إعطاء فكرة مبدئية عن المادة المختبرة . هذا عن أن اختبار اللهب واختبار خرزة البوراكس كثيراً ما يستخدمان لتأكيد وجود فلز ما فى المادة المختبرة .

ومن الضرورى لإجراء الاختبارات الجافة أن يلم الطالب بلهب بنزن بنوعية المضىء وغير المضىء .

لهب بنزن المضىء :

لهب بنزن المضىء : يتكون هذا النوع من اللهب عند إغلاق الفتحة السفلية لمصباح بنزن (منظم الهواء) ويتكون اللهب فى هذه الحالة كما فى شكل (١) من المناطق التالية :

١ ــ منطقة صغيرة زرقاء اللون (أ) عند قاعدة اللهب .



(شكل ٢)　　(شكل ١)

٢ – منطقة يحدث فيها احتراق جزئي (ب) وتظهر بها دقائق الكربون غير تام الاحتراق مما يجعلها تتوهج بلون أصفر واضح .

٣ – منطقة الاحتراق الكامل (حـ) وهي عبارة عن غلاف رقيق يحيط باللهب أجمعه :

٤ – منطقة غاز مشتعل (ى) ولا يشتعل الغاز فى هذه المنطقة لعدم توفر الهواء بها :

لهب بنزن غير المضيء :

ينتج هذا اللهب عند فتح فتحة الهواء بالمصباح مما يؤدى إلى اختلاط قدر وافر من الهواء بالغاز . ويتكون باللهب فى هذه الحالة كما فى شكل (٢) من المناطق التالية :

١ – منطقة تكون درجة الحرارة فيها أقل ما يمكن (أ)
وتصلح لإجراء اختبار السلك البلاتيني .

٢ – منطقة تكون درجة الحرارة فيها أعلى ما يمكن (ب) وتصلح لتنظيف السلك البلاتيني أو لتحضير خرزات البوراكس .

٣ – منطقة اللهب المؤكسد (حـ) وتصلح لإجراء اختبار خرزة البوراكس فى اللهب المؤكسد :

٤ – منطقة اللهب المختزل (ى) وتصلح لإجراء اختبار خرزة البوراكس فى اللهب المختزل .

وتتلخص الاختبارات التمهيدية فى .

ملاحظة الشكل واللون – اختبار الذوبان – تأثير الحرارة على المادة الصلبة – اختبار لهب البورى – اختبار اللهب – اختبار خرزة البوراكس .

أولا – ملاحظة الشكل واللون :

قد يفيد فى أخذ فكرة مبدئية عن الملح كما يتضح من الأمثلة التالية :

أزرق قاتم	: يوجد نحاس
أخضر باهت	: قد يعنى وجود الحديدوز
أخضر	: ربما يوجد نحاس أو نيكل
أخضر قاتم	: ربما يوجد كروم
أصفر	: ربما يوجد حديديك
لون البشرة	: يحتمل وجود منجنيز
أحمر وردى	: يوجد كوبلت

ثانياً – اختبار الذوبان :

تعتبر المادة ذائبة تماماً عند إضافة قدر صغير منها إلى مقدار مناسب من المذيب بحيث يعطى هذا الخليط محلولا رائقاً شفافاً بعد رجة سواء على البارد أو بعد التسخين . وفى حالة الشك فى عدم ذوبان المادة فى المذيب يرشح المحلول ويبخر جزء من الراشح إلى درجة الجفاف حيث يترك فى حالة ذوبان المادة أثراً من المادة الصلبة على جدران الأنبوبة .

والتعرف على قابلية ذوبان المواد فى الماء له فوائده فى التحليل الكيفى .

وفيما يلى ملخص لقابلية المركبات شائعة الذوبان فى الماء :

الأملاح الآتية تذوب فى الماء :

جميع الكلوريدات والبروميدات واليوديدات فيما عدا أملاح الفضة والزئبقوز والنحاسوز والرصاص .

كلوريد وبروميد الرصاص يذوب فى الماء الساخن ويرسب بالتبريد أما كلوريد البزموت وكلوريد الأنتيمون فقد يصعب إذابتهما فى الماء نتيجة للتحليل المائى وتكون الأملاح القاعدية .



$$BiCl_2 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl$$

جميع البيكربونات

جميع الكبريتات فيما عدا كبريتات الباريوم وكبريتات الاسترانشيوم – أما كبريتات الكالسيوم وكبريتات الرصاص فهى قليلة الذوبان فى الماء .

جميع النتريتات فيما عدا نتريت الفضة فهو شحيح الذوبان .

جميع النترات

جميع الكلورات

الأملاح الآتية لا تذوب فى الماء :

جميع الكربونات فيما عدا كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم .

جميع الفوسفات والاكسالات فيما عدا أملاح الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم .

جميع الكبريتات فيما عدا كبريتات الفلزات القلوية .

جميع الكبريتيدات فيما عدا كبريتيدات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم والكالسيوم والاسترانشيوم والباريوم .

جميع الأكاسيد والهيدروكسيدات فيما عدا مركبات الصوديوم والبوتاسيوم أما هيدروكسيدات الكالسيوم والاسترانشيوم والباريوم فهى قلية الذوبان فى الماء .

ثالثاً – تأثير الحرارة على المادة الصلبة :

توضع كمية قليلة من المادة المختبرة فى أنبوبة جافة وتسخن فى لهب بنزن تسخيناً هيناً فى بادىء الأمر وبعد ذلك ترفع درجة الحرارة تدريجياً وتلاحظ التغيرات التى تطرأ على المادة طوال مدة التسخين . فقد يتصاعد بخار الماء كما فى المواد المحتوية على ماء تبلر ، أو قد تنصهر المادة أو تتسامى أو تتحلل مع تغيير فى اللون . وكثيراً ما تتصاعد غازات يمكن الاستدلال عليها من الخواص المميزة لها .

والجدول التالى يبين تأثير الحرارة على بعض المركبات الشائعة :

الغاز المتصاعد	المادة
غاز الأكسجين (يساعد على إشعال شظية متوهجة) .	من الكلورات وبعض الأكاسيد وبعض النترات .
غاز ثانى أكسيدالكربون (يعكر ماء الجير)	من الكربونات والبيكربونات .
غاز النوشادر (يكون سحب بيضاء من حمض الهيدروكلوريك) .	من أملاح الأمونيوم .
غاز ثانى أكسيد الكبريت (يخضر ورقة مبللة بمحلول بيكرومات البوتاسيوم)	من الكبريتات والثيوكبريتات وبعض الكبريتات .
غاز كبريتيد الهيدروجين (رائحة البيض الفاسد) .	من الكبريتيدات .
أكاسيد النتروجين (غازات بنية)	من نترات ونيتريتات بعض المعادن الثقيلة .
غاز الكلور .	بعض الكلوريدات غير الثابتة .
غاز البروم .	بعض البروميدات غير الثابتة .
أبخرة اليود .	بعض اليوديدات غير الثابتة .

رابعاً — اختبار لهب البورى :

لإجراء هذا الاختبار يستعمل لهب بنزن المضىء والبورى (وهو عبارة عن أنبوبة معدنية معكوفة) وكتلة من الفحم المضغوط محفور على أحد أسطحها فجوة صغيرة توضع فيها المادة المختبرة .

ويمكن بواسطة البورى الحصول على نوعين من اللهب أحدهما مختزل والآخر مؤكسد .

اللهب المختزل : ويمكن الحصول عليه بوضع طرف البورى خارج اللهب مباشرة ثم النفخ بهدوء وانتظام . وتبدو الشعلة فى هذه الحالة مضيئة جزئياً نظراً لاحتوائها على دقائق من الكربون غير المشتعل .

اللهب المؤكسد : ويمكن الحصول عليه بوضع طرف البورى فى وسط اللهب تقريباً ثم النفخ بشدة وانتظام . وفى هذه الحالة تبدو الشعلة غير مضيئة (لونها أزرق كلهب بنزن غير المضىء) ولا تحتوى على دقائق كربون غير مشتعل .

(أ) فى اللهب المختزل :

ويجرى الاختبار بخلط المادة المختبرة مع ضعف وزنها من كربونات الصوديوم اللامائية أو مخلوط الانصهار (وهو عبارة عن مخلوط من كربونات الصوديوم والبوتاسيوم بنسبة أوزانها الجزيئية) ثم يوضع قليل من هذا الخليط فى الفجوة على قطعة الفحم . وبعد ذلك يصوب إليها لهب البورى المختزل حتى ينصهر الخليط بشكل متجانس ويلاحظ شكل ولون مخلفات عملية الانصهار .

عند تسخين المادة المختبرة مع كربونات الصوديوم (أو مخلوط الانصهار) يحدث تبادل للشقوق بحيث تتكون كربونات الشق القاعدى بالمادة المختبرة وأملاح الصوديوم (أو البوتاسيوم) للشق الحمضى فيها التى تمتص فى مسام قطعة الفحم . وتتحلل الكربونات الناتجة بسهولة إلى أكسيد الفلز وثانى أكسيد الكربون : وقد يختزل الأكسيد بدوره إلى الفلز نفسه أو يظل كما هو دون تغيير . ويكون الناتج النهائى لعملية الاختزال إما الفلز نفسه أو أكسيده أو خليط من الفلز والأكاسيد معاً .

ويمكن الاستدلال على الفلز (الشق القاعدى للملح) من شكل ولون المتخلفات المتبقية على كتلة الفحم كما هو موضح بالجدول التالى :

المشاهدة	الاستنتاج
قطع رمادية قاتمة محاطة بقشرة صفراء	رصاص
قطع فلزية بيضاوية لينة	فضة
قطع هشة محاطة بقشور صفراء أو برتقالية	بزموت
قطع فلزية هشة محاطة بقشور بيضاء	أنتيمون
قشور بنية قاتمة	كادميوم
أبخرة بيضاء لها رائحة الثوم	زرنيخ
كتلة إسفنجية حمراء	نحاس
كتلة صفراء وهى ساخنة بيضاء وهى باردة	خارصين

(ب) فى اللهب المؤكسد :

أكاسيد بعض الفلزات مثل الألومنيوم والكالسيوم والاسترانشيوم والصوديوم والمغنسيوم لا تختزل بالفحم ولكنها تتوهج بوضوح عند تسخينها بشدة فى اللهب المؤكسد . فعند تكوين كتلة بيضاء غير قابلة للانصهار تندى هذه الكتلة بنقطة واحدة من نترات الكوبلت ثم تسخن ثانياً ويلاحظ اللون المتكون (يجب مراعاة عدم إضافة زيادة من نترات الكوبلت لأن هذا قد يؤدى إلى تكوين كتلة سوداء من أكسيد الكوبلت يصعب معها تمييز اللون الناتج) .

الاستنتاج	المشاهدة
خارصين	كتلة خضراء (أخضر ريمان)
ألومنيوم	كتلة زرقاء (أزرق تينارد)
مغنسيوم	كتلة أرجوانية أو حمراء وردية

خامساً — اختبار اللهب :

يستعمل فى إجراء هذا الاختبار سلك بلاتينى طوله حوالى ٥ سم مثبت فى ساق زجاجية ، ويجب التأكد من نظافة السلك قبل استعماله . وللتأكد من ذلك يؤخذ قليل من حمض الهيدروكلوريك المركز فى زجاجة ساعة ويغمس فيه طرف السلك ثم يسخن فى منطقة الاحتراق التام فى لهب بنزن غير المضىء [منطقة (ب) شكل (٢)] . تكرر هذه العملية حتى ينعدم تلون اللهب بأى لون وفى هذه الحالة يصبح السلك نظيفاً ومعداً للاستعمال .

يغمس طرف السلك البلاتينى وهو بارد فى حمض الهيدروكلوريك المركز ، ويؤخذ عليه كمية صغيرة جداً من المادة المختبرة ، ثم يوضع السلك وما عليه فى المنطقة (أ) من اللهب غير المضىء (شكل ٢) ، ويلاحظ اللون الذى يكتسبه اللهب . ثم يرفع السلك تدريجيا إلى أعلى مناطق اللهب حرارة لإمكان الكشف عن المواد صعبة التطاير . ويجب ملاحظة عدم تعريض المادة المختبرة للمنطقة شديدة الحرارة مباشرة لتجنب التداخل فى الألوان المتكونة خصوصاً فى حالة وجود خليط من المواد .

يمكن تكرار العملية السابقة عدة مرات مع ملاحظة تنظيف السلك البلاتينى بعد كل تجربة للتأكد من اللون الذى يكتسبه اللهب . ويعزى هذا اللون إلى الشق القاعدى للمادة المختبرة :

ويلاحظ لون اللهب الناتج الذى يستدل منه على الفلز طبقاً للجدول التالى :

الفلز	لون اللهب
صوديوم	اصفر ذهبي لامع يستمر مدة
بوتاسيوم	بنفسجي باهت يزول بسرعة (يشاهد خلال زجاج الكوبلت الأزرق)
باريوم	أخضر باهت يستمر مدة
استرانشيوم	قرمزى يستمر مدة
كالسيوم	أحمر طوبى
نحاس	أخضر فاتح أو أزرق
زرنيخ	رمادى (مع رائحة الثوم)
رصاص — قصدير — أنتيمون	أزرق قاتم يزول بسرعة
بزموت	
منجنيز	أخضر باهت يزول بسرعة

هذا ومن الممكن النظر إلى اللهب خلال زجاجة قاتمة تسمى زجاجة الكوبلت حيث تمتص هذه الزجاجة بعض الألوان مثل لون الصوديوم فلا يمر خلالها ولا تراه العين. بينما تبدو بعض الألوان الأخرى كما فى الجدول التالى :

الفلز	لون اللهب	اللون كما يبدو من خلال زجاجة الكوبلت
صوديوم	أصفر ذهبى لامع	عديم اللون
بوتاسيوم	بنفسجى باهت	قرمزى
كالسيوم	أحمر طوبى	أخضر فاتح
استرانشيوم	قرمزى	قرمزى
باريوم	أخضر باهت	أخضر

سادساً — اختبار خرزة البوراكس :

يجرى هذا الاختبار باستخدام سلك بلاتينى نظيف مثبت فى ساق زجاجية بعد تشكيل طرفه على هيئة عروة صغيرة (دائرة كاملة) . يسخن السلك البلاتينى تسخيناً شديداً لدرجة الاحمرار فى لهب بنزن غير المضىء ثم يغمس السلك وهو ساخن فى مسحوق البوراكس. بعد ذلك يعرض السلك وما علق من مسحوق البوراكس للهب مرة أخرى فى المنطقة شديدة الاحتراق [منطقة (ب) شكل ٢] فينتفخ البوراكس ثم ينصهر مكوناً خرزة زجاجية شفافة من ميتابورات الصوديوم وانهيدريد بوريك . ويجب ملاحظة مسك السلك فى وضع أفقى عند التسخين وذلك لتجنب سقوط الخرزة .

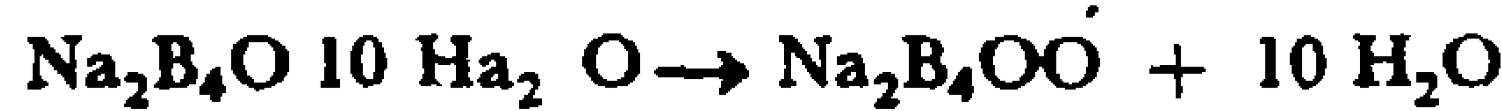
تندى خرزة البوراكس بعد تكوينها بالماء المقطر ثم يؤخذ عليها كمية قليلة جداً من المادة المراد اختبارها (يجب أن تكون كمية المادة بسيطة جداً لتجنب الحصول على خرزة داكنة غير شفافة فلا يسهل تمييز لونها) . تسخن الخرزة وما يعلق بها فى منطقة اللهب المؤكسد [المنطقة (حـ) شكل ٢] وتلاحظ اللون الناتج . ثم يعاد تسخين الخرزة فى اللهب المختزل ويلاحظ اللون الناتج فى هذه الحالة .

ومن الألوان الناتجة فى كلتا الحالتين يمكن الاستدلال على الفلز طبقاً للجدول التالى :

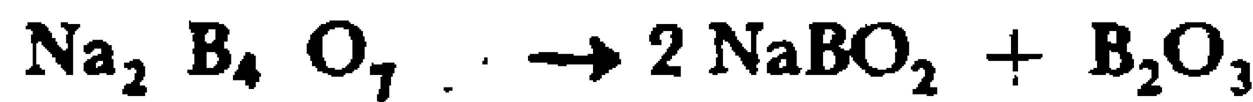
الفلز	اللون	
	فى اللهب المختزل	فى اللهب المؤكسد
نحاس	عديم اللون أو بنى محمر غير رائق	أخضر فى الخرزة الساخنة ، وأزرق خفيف فى الخرزة الباردة
حديد	أخضر باصفرار	بنى فى الخرزة الساخنة وأصفر فى الخرزة الباردة
كروم	أخضر	أخضر زمردى فى الخرزة الساخنة أو الباردة
منجنيز	عديم اللون أو أحمر باهت جدا	بنفسجى مائل إلى الزرقة فى الخرزة الساخنة أو الباردة
نيكل	رمادى غير رائق لانفصال معدن النيكل أو عديم اللون لتكون مملغم مع البلاتين	بنفسجى فى الخرزة الساخنة وبنى فى الخرزة الباردة
كوبلت	أزرق قاتم	أزرق قاتم فى الخرزة الساخنة أو الباردة

تفسير تفاعلات خرزة البوراكس :

١ — عند تسخين البوراكس فإنه يفقد ماء التبلر متحولا إلى رابع بورات الصوديوم اللامائية التى تنصهر عند تسخينها لتعطى الخرزة الشفافة المكونة من ميتابورات الصوديوم وأندريد بوريك :



$$Na_2B_4O\ 10\ Ha_2\ O \rightarrow Na_2B_4OO + 10\ H_2O$$



$$Na_2\ B_4\ O_7 \rightarrow 2\ NaBO_2 + B_2O_3$$

وأثناء عملية التسخين يتحول الملح المختبر إلى أكسيد الفلز .

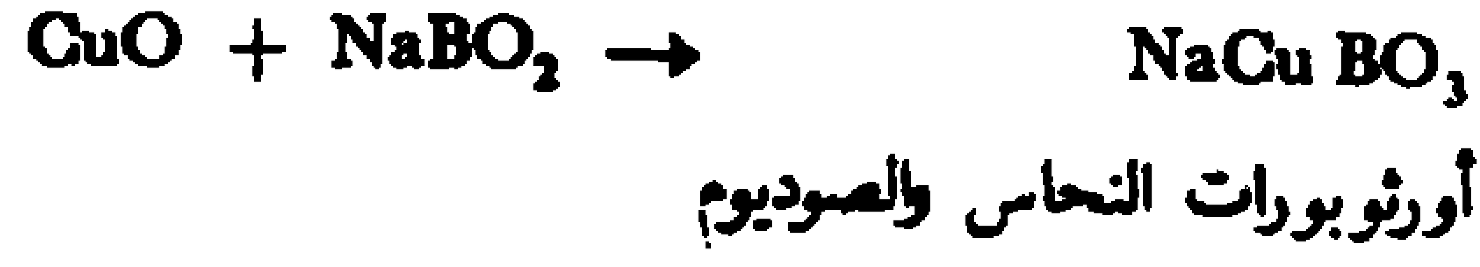
٢ — يتحد أكسيد الفلز مع أندريد بوريك مكوناً ميتابورات وأورثو بورات الفلز حيث تنصهر مع بعضها مكونة الخرزة الملونة .

فمثلا فى حالة أملاح النحاس فى اللهب المؤكسد . يتحد أكسيد النحاسيك مع أندريد بوريك وميتابورات الصوديوم مكوناً ميتابورات النحاسيك وأورثوبورات النحاس والصوديوم :



$$CuO + B_2O_3 \rightarrow Cu(BO_2)_2$$

ميتا بورات النحاسيك

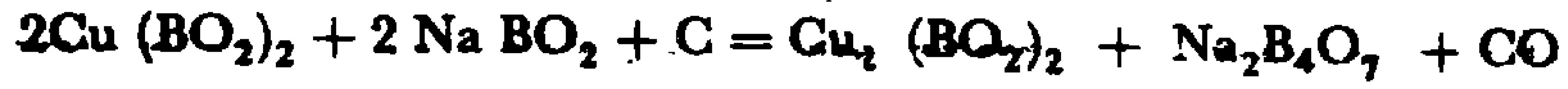


$$CuO + NaBO_2 \rightarrow NaCuBO_3$$

أورثوبورات النحاس والصوديوم

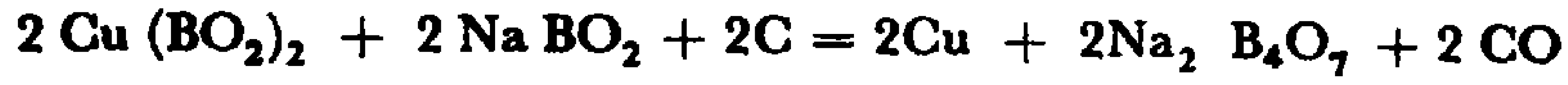
ويعزى لون الخرزة الأخضر إلى بورات النحاسيك المتكونة :

أما فى اللهب المختزل (أى فى وجود دقائق من الكربون) فإن ميتا بورات النحاسيك الخضراء تختزل إلى ميتا بورات النحاسوز عديمة اللون .



$$2Cu(BO_2)_2 + 2\,NaBO_2 + C = Cu_2\,(BO_2)_2 + Na_2B_4O_7 + CO$$

أو قد تختزل إلى معدن النحاس حيث تظهر الخرزة معتمه حمراء اللون غير رائقة .



$$2\,Cu(BO_2)_2 + 2\,NaBO_2 + 2C = 2Cu + 2Na_2\,B_4O_7 + 2\,CO$$

وفى حالة أملاح الحديد فتتكون بورات الحديديك $Fe(BO_2)_3$ فى اللهب المؤكسد وتكسب الخرزة لوناً بنياً أو أصفر . كما تتكون بورات الحديدوز $Fe(BO_2)_2$ فى اللهب المختزل ؛ ويعزى لها اللون الأخضر الفاتح للخرزة .

الباب الثانى

الكشف عن الشق الحمضى فى الأملاح البسيطة

تنقسم الأملاح البسيطة إلى ثلاث مجموعات تبعاً لحساسيتها لكل من الأحماض المخففة والمركزة .

١ ــ مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف :

تتأثر أملاح هذه المجموعة بحمض الهيدروكلوريك المخفف وتعطى غازات تتميز برائحة خاصة أو تفاعلات مميزة وهذه المجموعة تشتمل على :

الكربونات ــ البيكربونات ــ الكبريتيت ــ الثيوكبريتات ــ الكبريتيدات ــ النترات ــ السيانات ــ السيانيدات ــ والكلورات .

٢ ــ مجموعة حمض الكبريتيك المركز :

لا تتأثر أملاح هذه المجموعة بحمض الهيدروكلوريك المخفف ولكنها تتفاعل مع حمض الكبريتيك المركز وهذه المجموعة تشتمل على : الكلوريدات ــ البروميدات ــ اليوديدات ــ النترات ــ والثيوسيانات .

٣ ــ المجموعة العامة :

لا تتأثر أملاح هذه المجموعة بكاشف محدد مشترك بينها : ولذا يجرى الكشف عنها بتفاعلاتها الفردية وهذه المجموعة تشتمل على :

الكبريتات ــ البورات ــ الفوسفات ــ الزرنيخات ــ والزرنيخيت .

مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف

الكربونات

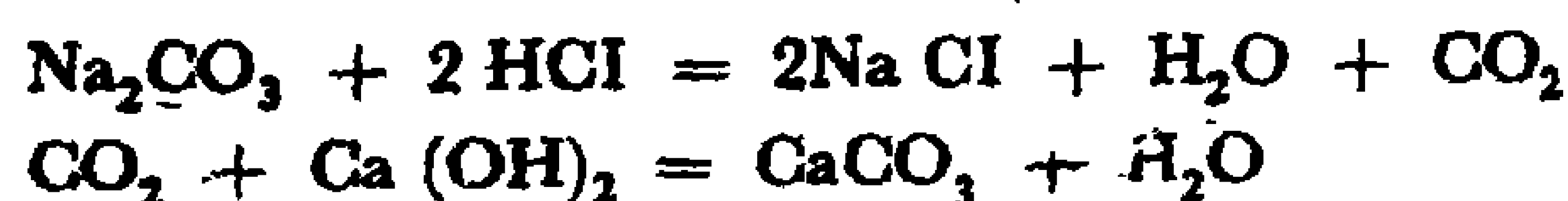


Carbonates $[CO_3]^{2-}$

تذوب كربونات الفلزات القلوية والأمونيوم فى الماء بينما لا تذوب بقية الكربونات :

١ — حمض الهيدروكلوريك المخفف :

أضف حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى الملح الصلب ولاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون . مرر هذا الغاز فى ماء الجير ولاحظ حدوث تعكير بالمحلول نتيجة لتكوين كربونات الكالسيوم عديمة الذوبان فى الماء :



$$Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$
$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

٢ — محلول كلوريد الباريوم :

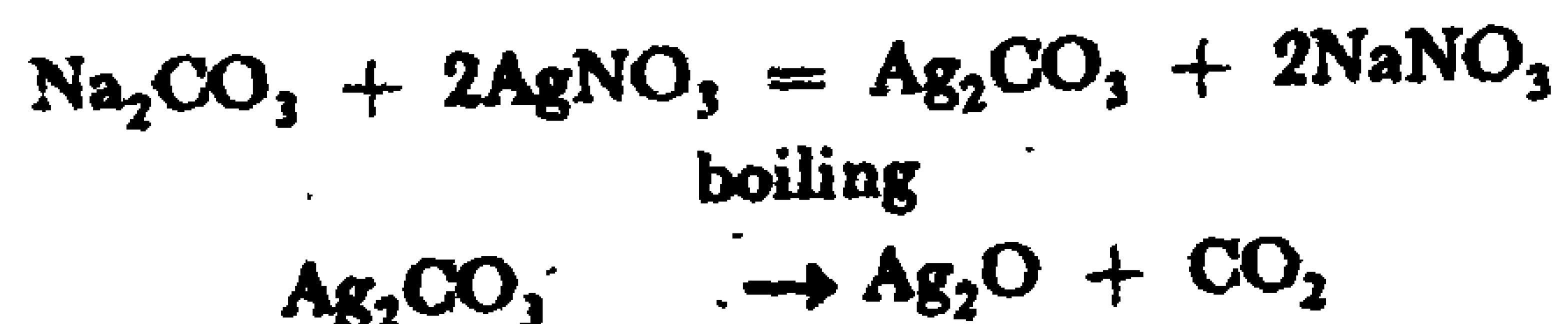
أضف محلول كلوريد الباريوم إلى محلول الكربونات يتكون راسب أبيض من كربونات الباريوم عديمة الذوبان فى الماء. لاحظ أن الراسب يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف :



$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl$$

٣ — محلول نترات الفضة :

أضف محلول نترات الفضة إلى محلول الكربونات ولاحظ تكون راسب أبيض من كربونات الفضة ، قسم الراسب إلى ثلاثة أقسام . أضف إلى القسم الأول حمض نيتريك مخفف ولاحظ أن الراسب يذوب . أضف إلى القسم الثانى محلول النشادر ولاحظ ذوبان الراسب . سخن القسم الثالث لدرجة الغليان ولاحظ تغير لون الراسب حتى يصير بنى اللون نتيجة لتفكك كربونات الفضة إلى أكسيد الفضة وثانى أكسيد الكربون .



$$Na_2CO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaNO_3$$
$$Ag_2CO_3 \xrightarrow{\text{boiling}} Ag_2O + CO_2$$

٤ – محلول كبريتات المغنسيوم :

يعطى راسب أبيض على البارد من كربونات المغنسيوم .


$$Na_2CO_3 + MgSO_4 = MgCO_3 + Na_2SO_4$$

٥ – اختبار الفينولفثالين :

أضف قطرتين من الفينولفثالين إلى محلول الكربونات ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر دلالة على قلوية المحلول .

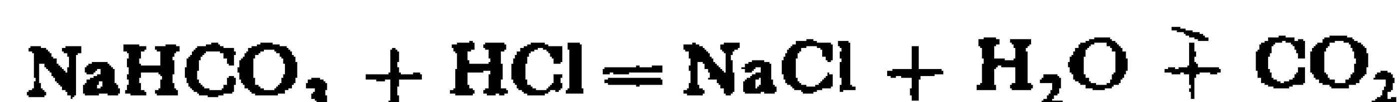
البيكربونات

Bicarbonates $[HCO_3]^-$

تذوب جميع البيكربونات فى الماء :

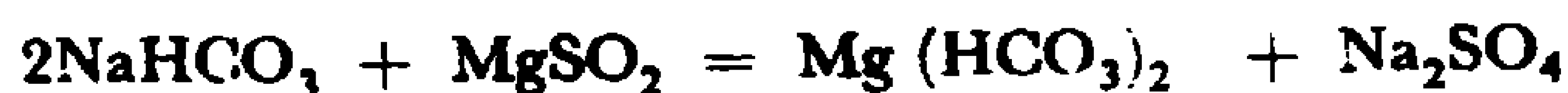
١ – حمض الهيدروكلوريك المخفف :

يعطى مع البيكربونات الصلبة غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يعكر ماء الجير .


$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$$

٢ – محلول كبريتات المغنسيوم :

لا يعطى راسباً مع محلول البيكربونات على البارد حيث إن بيكربونات المغنسيوم تذوب فى الماء . سخن المحلول لدرجة الغليان ولاحظ تكون راسب أبيض نتيجة لتحلل بيكربونات المغنسيوم إلى كربونات المغنسيوم التى لا تذوب فى الماء .


$$2NaHCO_3 + MgSO_2 = Mg(HCO_3)_2 + Na_2SO_4$$


$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{boiling}} MgCO_3 + H_2O + CO_2$$

٣ – محلول كلوريد الزئبقيك :

لا يعطى راسباً من محلول البيكربونات على البارد بينما يتكون راسب فى الحال فى حالة الكربونات (يستخدم كل من اختبار ٢ ، ٣ فى التفرقة بين الكربونات والبيكربونات) .

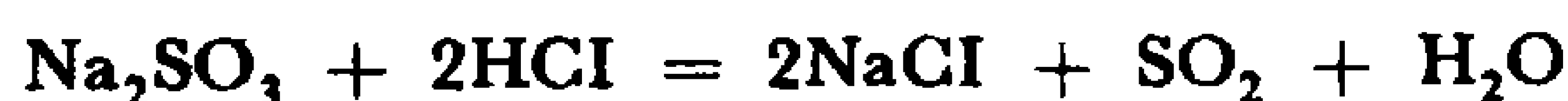
الكبريتيتات

Sulphites $[SO_3]^{-2}$

تذوب كبريتيتات الأمونيوم والفلزات القلوية فى الماء :

١ ــ حمض الهيدروكلوريك المخفف :

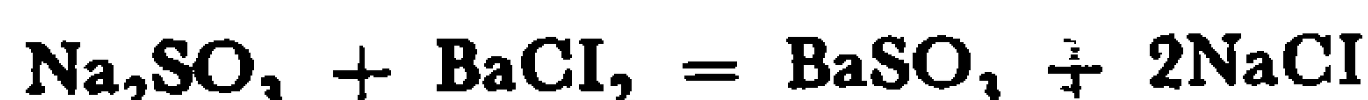
يعطى مع الملح الصلب غاز ثانى أكسيد الكبريت (سخن تسخيناً هيناً إذا لزم الأمر) الذى يتميز برائحته الخانقة وبتحويل ورقة مبللة بثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة من اللون الأصفر إلى الأخضر (اختزال) .



$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + H_2O$$

٢ ــ محلول كلوريد الباريوم :

عند إضافة هذا المحلول إلى محلول الكبريتيت يتكون راسب أبيض من كبريتيت الباريوم الذى يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف (للتمييز بين الكبريتيت والكبريتات) .



$$Na_2SO_3 + BaCl_2 = BaSO_3 + 2NaCl$$

٢ ــ محلول نترات الفضة :

أضف بعض قطرات من محلول الكبريتيت إلى ١ سم٣ من نترات الفضة ولاحظ تكون راسب أبيض من كبريتيت الفضة . أضف إلى جزء من الراسب زيادة من محلول الكبريتيت ولاحظ أن الراسب يذوب .

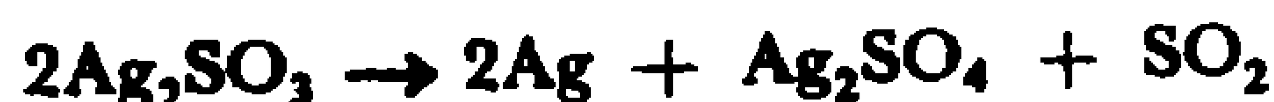


$$Na_2SO_3 + 2Ag_2NO_3 = Ag_2SO_3 + 2NaNO_3$$



$$Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 = 2Na\,(AgSO_3)$$

سخن الجزء الآخر من الراسب ولاحظ تكون راسب بنى من معدن الفضة المجزأ تجزيئاً دقيقاً .



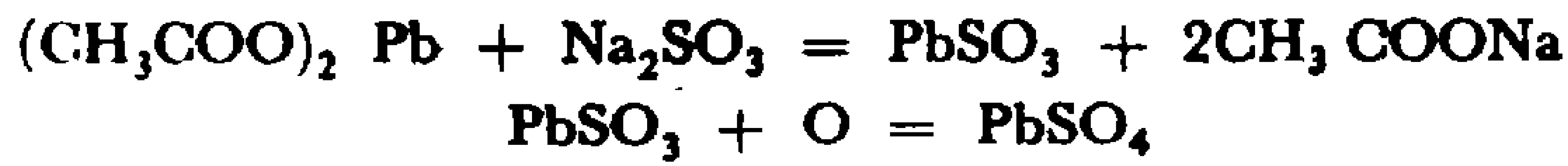
$$2Ag_2SO_3 \xrightarrow{heat} 2Ag + Ag_2SO_4 + SO_2$$

٣ ــ محلول برمنجنات البوتاسيوم :

أضف قطرتين من حمض الكبريتيك المخفف إلى محلول الكبريتيت ثم أضف قطرتين من محلول الكبريتيت ثم أضف قطرتين من محلول برمنجنات البوتاسيوم لاحظ اختفاء لون البرمنجنات نتيجة لاختزالها .

٥ – محلول خلات الرصاص :

يتكون راسب أبيض من كبريتيت الرصاص يذوب فى حمض النتريك المخفف : سخن المحلول لدرجة الغليان ولاحظ أن الراسب الأبيض لايذوب فى هذه الحالة فى حمض النتريك المخفف نتيجة لتأكسد كبريتيت الرصاص إلى كبريتات الرصاص .



$$(CH_3COO)_2\ Pb + Na_2SO_3 = PbSO_3 + 2CH_3\,COONa$$
$$PbSO_3 + O = PbSO_4$$

٦ – محلول اليود :

أضف قطرتين من محلول اليود إلى محلول الكبريتيت المحمض بقطرتين من حمض الكبريتيك المخفف ولاحظ اختفاء لون اليود نتيجة لاختزاله إلى يوديد الهيدروجين .



$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

٧ – تجربة الاختزال :

أضف قطعة صغيرة من معدن الخارصين إلى خليط من ١ سم^3 من محلول الكبريتيت و ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المخفف ، سخن بلطف ولاحظ تصاعد غاز كبريتيت الهيدروجين (رائحة البيض الفاسد) التى يحول ورقة مبللة بخلات الرصاص إلى اللون الأسود :



$$H_2SO_3 + 6H = H_2S + 3H_2O$$

الثيوكبريتات

Thiosulphates $[S_2O_3]^{2-}$

تذوب أغلب الثيوكبريتات فى الماء :

١ – حمض الهيدروكلوريك المخفف :

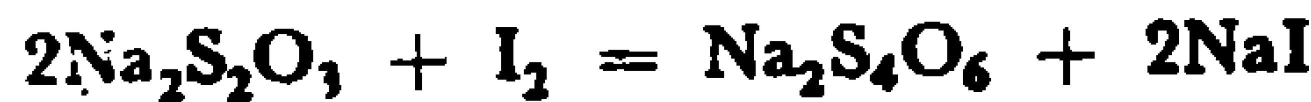
يعطى من المادة الصلبة راسب أبيض من الكبريت الغروى (أبيض مصفر) ويتصاعد غاز ثانى أكسيد الكبريت بالتسخين الهين : (أكشف عن هذا الغاز كما فى حالة الكبريتيت) .



$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2 + S$$

٢ – محلول اليود :

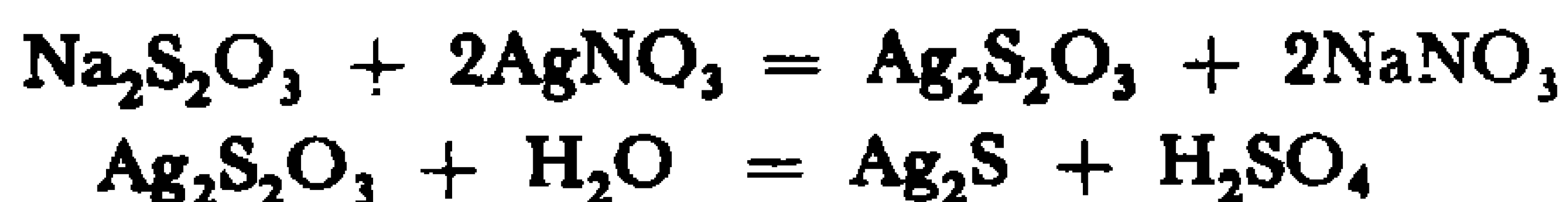
أجر الاختبار كما فى حالة الكبريتيت ولاحظ اختفاء لون اليود نتيجة لتكون رابع ثيونات الصوديوم .



$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

٣ – محلول نترات الفضة :

يعطى مع محلول الثيوكبريتات راسب أبيض من ثيوكبريتات الفضة الذى يتحول بسرعة إلى الأصفر ثم البنى فالأسود نتيجة لتكون كبريتيد الفضة .



$$Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S_2O_3 + 2NaNO_3$$
$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$$

٤ – محلول خلات الرصاص :

يعطى مع محلول الثيوكبريتات راسب أبيض من ثيوكبريتات الرصاص الذى يتحول إلى راسب أسود بالتسخين نتيجة لتكون كبريتيد الرصاص (للتمييز بين الكبريتيت والثيوكبريتات) :



$$PbS_2O_3 + H_2O = PbSO_4 + H_2SO_4$$

٥ – محلول كلوريد الحديديك :

أضف قطرة واحدة إلى محلول الثيوكبريتات ولاحظ تلون المحلول باللون البنفسجى الداكن الذى يزول إذا ترك المحلول جانباً .

الكبريتيدات

Sulphides $[S]^{2-}$

كبريتيدات الأمونيوم والفلزات القلوية تذوب بسهولة فى الماء .

١ – حمض الهيدروكلوريك المخفف :

يعطى مع المادة الصلبة فوران خفيف ويتصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين (رائحة البيض الفاسد) والذى يحول ورقة مبللة بخلات الرصاص إلى اللون الأسود .



$$Na_2S + 2HCl = H_2S + 2NaCl$$

٢ – محلول نترات الفضة :

يعطى مع محلول الكبريتيد راسب أسود من كبريتيد الفضة يذوب فى حمض النتريك المخفف.



$$Na_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S + 2NaNO_3$$

٣ – محلول خلات الرصاص :

عند إضافة هذا المحلول إلى محلول الكبريتيد يتكون راسب أسود من كبريتيد الرصاص يذوب فى حمض النتريك المخفف .



$$Na_2S + (CH_3COO)_2Pb = PbS + 2CH_3COONa$$

٤ ــ محلول كبريتات الكادميوم :

يعطى مع محلول الكبريتيد راسب أصفر من كبريتيد الكادميوم .

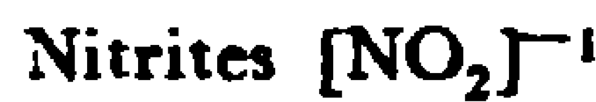


$$CdSO_4 + Na_2S = Na_2SO_4 + CdS$$

٥ ــ محلول نتروبروسيد الصوديوم :

أضف قطرة واحدة أو قطرتين إلى محلول الكبريتيد ولاحظ تلون المحلول باللون الأرجواني .

النّتريتات



Nitrites $[NO_2]^{-1}$

تذوب جميع النّتريتات فى الماء فيما عدا نتريت الفضة (شحيح الذوبان) ؛

١ ــ حمض الهيدروكلوريك المخفف :

يعطى مع المادة الصلبة غازات بنية اللون (أكاسيد النّتروجين) ويتلون المحلول باللون الأزرق نتيجة لتكون حمض النّتروز .



$$NaNO_2 + HCl = HNO_2 + NaCl$$



$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$



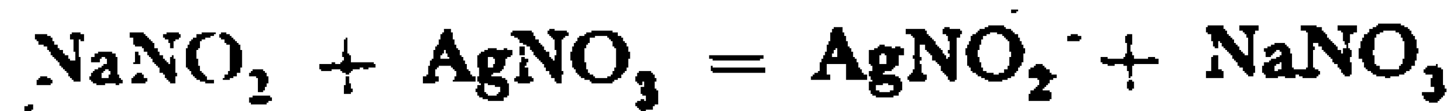
$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

٢ ــ محلول كبريتات الحديدوز :

ضع ١ سم^3 من محلول النّتريت فى أنبوبة اختبار وأضف إليه ١ سم^3 من محلول كبريتات الحديدوز المحضرة حديثاً ثم أضف باحتراس قليلا من حمض الكبريتيك المخفف على جدار الأنبوبة لاحظ تكون حلقة بنية أو لون بنى :

٣ ــ محلول نّترات الفضة :

يعطى راسب أبيض مصفر من نّتريت الفضة مع محلول النّتريت المركز :

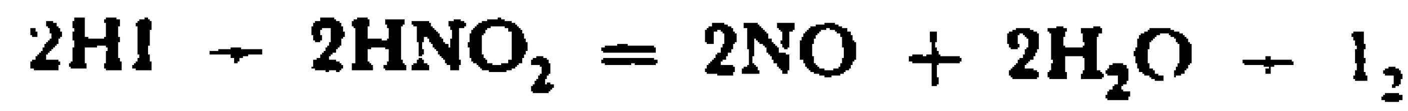


$$NaNO_2 + AgNO_3 = AgNO_2 + NaNO_3$$

٤ ــ محلول يوديد البوتاسيوم :

أضف بضع قطرات من محلول يوديد البوتاسيوم إلى محلول النّتريت ثم أضف بضع قطرات من حمض الكبريتيك المخفف . لاحظ تلون المحلول باللون البنى نتيجة لانفصال اليود . أضف

قطرتين من محلول النشا ولاحظ تلون المحلول باللون الأزرق



$$2HI + 2HNO_2 = 2NO + 2H_2O + I_2$$

٥ ـ محلول برمنجنات البوتاسيوم :

حمض محلول النتريت بقطرتين من حمض الكبريتيك المخفف ثم أضف قطرتين من محلول البرمنجنات . لاحظ اختفاء لون البرمنجنات .

السيانات

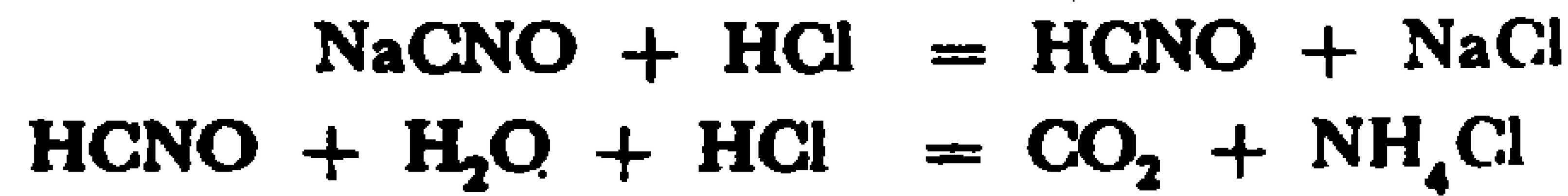
Cyanates $[CNO]^-$

سيانات الفلزات والفلزات القلوية الأرضية كلها تذوب فى الماء . أما سيانات الفضة والنحاس والرصاص فإنها لا تذوب فى الماء .

١ ـ حمض الهيدروكلوريك المخفف :

أضف حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى الملح الصلب ولاحظ حدوث فوران شديد نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يمكن الكشف عنه بتعكيره لماء الجير .

وعند إضافة حمض الهيدروكلوريك إلى الملح الصلب ينتج أولا حمض السيانيك الذى يتحول فوراً إلى ثانى أكسيد كربون ونشادر .



$$NaCNO + HCl = HCNO + NaCl$$
$$HCNO + H_2O + HCl = CO_2 + NH_4Cl$$

٢ ـ محلول نترات الفضة :

يعطى مع محلول السيانات راسب أبيض من سيانات الفضة يذوب فى النشادر وفى حمض النتريك المخفف .



$$NaCNO + AgNO_3 = AgCNO + NaNO_3$$

٣ ـ محلول كلوريد الباريوم :

لا يعطى راسب مع محلول السيانات (التمييز الكربونات والسيانات) .

السيانيدات

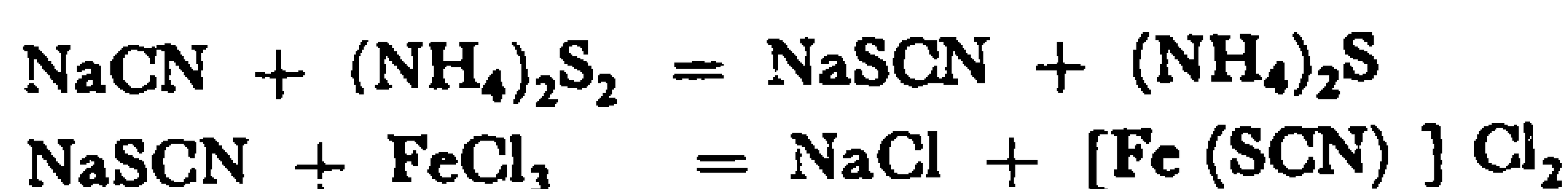
Cyanides $[CN]^-$

أملاح السيانيدات سامة جداً وممية ولذا يجب الحذر عند استعمالها .

جميع السيانيدات لا تذوب فى الماء فيما عدا سيانيدات الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية وسيانيد الزئبقيك :

١ ــ حمض الهيدروكلوريك المخفف :

عند تسخين السيانيد مع حمض الهيدروكلوريك المخفف يتصاعد غاز حمض الهيدروسيانيك السام الذى يمكن الكشف عنه بإمراره فى محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر وبعد ذلك يحمض المحلول الناتج بحمض الهيدروكلوريك المخفف ثم يضاف إليه محلول كلوريد الحديديك ، معطياً لوناً أحمر دموياً :



$$NaCN + (NH_4)_2S_2 = NaSCN + (NH_4)_2S$$
$$NaSCN + FeCl_3 = NaCl + [Fe(SCN)]Cl_2$$

٢ ــ محلول نترات الفضة :

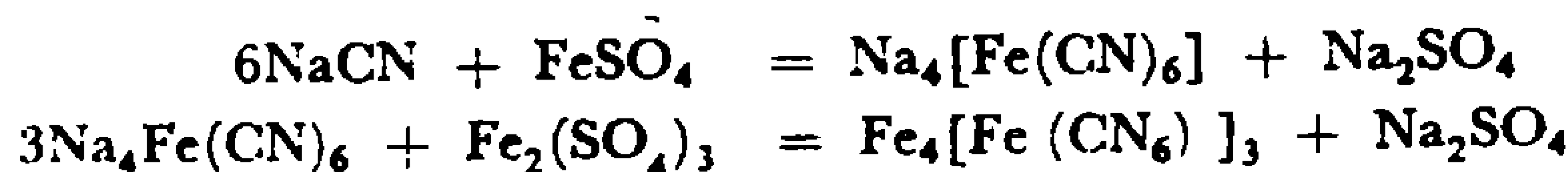
يعطى مع محلول السيانيد راسب أبيض من سيانيد الفضة لا يذوب فى حمض النتريك المخفف (للتمييز بين السيانات والسيانيد) .



$$NaCN + AgNO_3 = AgCN + NaNO_3$$

٣ ــ اختبار أزرق بروسيا :

أضف بعض بلورات من كبريتات الحديدوز إلى محلول السيانيد ، سخن حتى الغليان ثم برد المحلول الناتج . أضف بضع قطرات من حمض الكبريتيك المخفف لإذابة هيدروكسيد الحديد . لاحظ تكون راسب أزرق من حديد وسيانيد الحديديك (أزرق بروسيا) .



$$6NaCN + FeSO_4 = Na_4[Fe(CN)_6] + Na_2SO_4$$
$$3Na_4Fe(CN)_6 + Fe_2(SO_4)_3 = Fe_4[Fe(CN_6)]_3 + Na_2SO_4$$

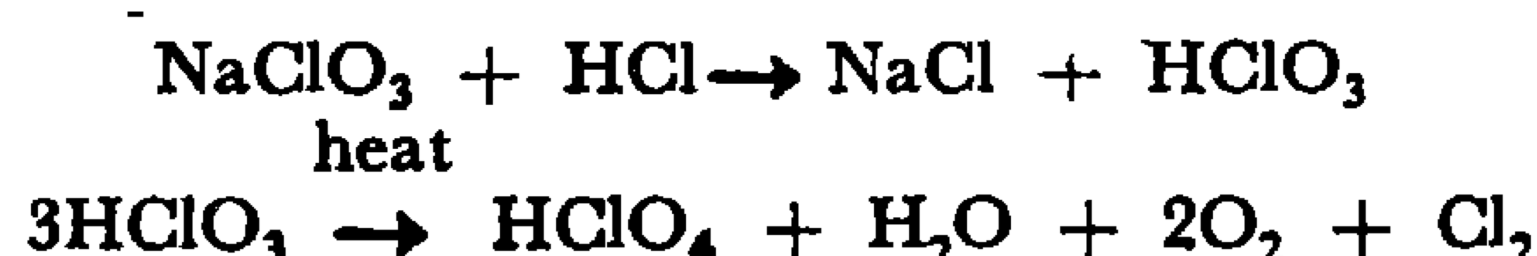
الكلورات

Chlorates [ClO_3]

جميع الكلورات تذوب فى الماء .

١ ـ حمض الهيدروكلوريك المخفف :

أضفَ حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى الملح الصلب وسخن . لاحظ تصاعد غاز الكلور الخانق وتلون المحلول باللون الأصفر ، ويمكن الكشف عن غاز الكلور بتعريض ورقة عباد الشمس للغاز المتصاعد : لاحظ اختفاء لون ورقة عباد الشمس (خاصية قصر الألوان) وعند تسخين الكلورات مع حمض الهيدروكلوريك ينفصل أولا حمض الكلوريك الذى ما يلبث أن ينحل لعدم ثباته إلى حمض البيركلوريك والكلور والأكسجين :



$$NaClO_3 + HCl \rightarrow NaCl + HClO_3$$

$$3HClO_3 \xrightarrow{heat} HClO_4 + H_2O + 2O_2 + Cl_2$$

٢ ـ حمض الكبريتيك المركز :

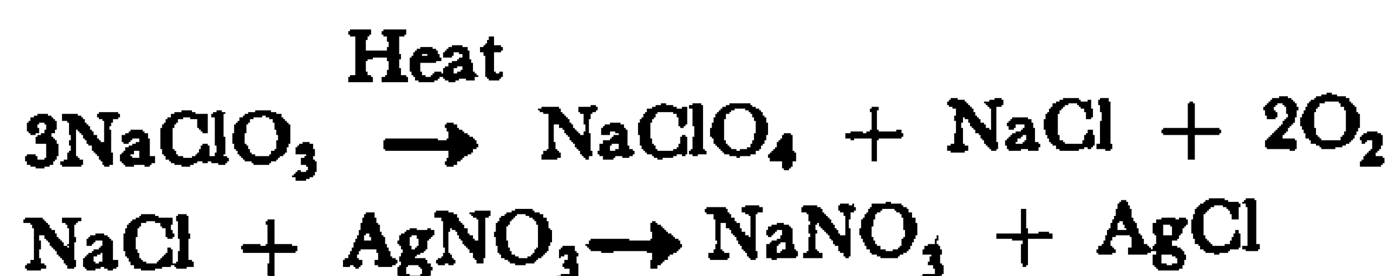
يجب إجراء هذا الاختبار بحذر إذ أنه يؤدى إلى فرقعة ـ سخن بلورة صغيرة من الملح مع مقدار قليل من حمض الكبريتيك المركز ولاحظ تصاعد غاز ثانى أكسيد الكلور مصحوباً بفرقعة .



$$3NaClO_3 + 3H_2SO_4 = 3NaHSO_4 + HClO_4 + H_2O + 2ClO_2$$

٣ ـ تأثير الحرارة :

عند تسخين قليلا من الكلورات فى أونبوبة اختبار جافة يتكون الكلوريد ويتصاعد الأكسجين ويمكن الكشف عن الكلوريد المتكون بإذابة المادة الصلبة المتبقية فى أنبوبة الاختبار فى قليل من الماء ثم إضافة محلول نترات الفضة فيتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة يتحول إلى اللون البنفسجى فى ضوء الشمس .



$$3NaClO_3 \xrightarrow{Heat} NaClO_4 + NaCl + 2O_2$$

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl$$

مجموعة حمض الكبريتيك المركز

الكلوريدات

Chlorides Cl^-

تذوب أغلب الكلوريدات فى الماء ولا يذوب كل من كلوريد الفضة والزئبقوز فى حين أن كلوريد الرصاص يذوب فى الماء الساخن فقط :

١ ــ حمض الكبريتيك المركز :

يعطى مع المادة الصلبة بالتسخين غاز كلوريد الهيدروجين الذى يدخن فى الهواء ويعطى سحباً بيضاء مع النشادر كما أنه يحمر ورقة عباد الشمس الزرقاء :



$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$$

٢ ــ ثانى أكسيد المنجنيز :

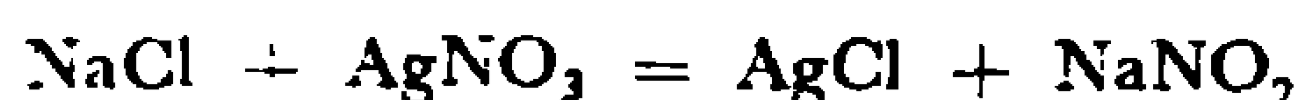
اخلط قليلا من ثانى أكسيد المنجنيز مع الكلوريد الصلب ثم أضف ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز . سخن ثم لاحظ تصاعد غاز الكلور (أصفر مخضر) الذى يذبل لون عباد الشمس ويحول ورقة النشا ويوديد البوتاسيوم إلى اللون الأزرق .



$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

٣ ــ محلول نترات الفضة :

عند إضافة هذا المحلول إلى محلول الكلوريد يتكون راسب أبيض متجمع من كلوريد الفضة الذى يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم ولا يذوب فى حمض النيتريك المخفف.ولاحظ أن الراسب يتحول إلى اللون البنفسجى عند تعريضه للضوء .



$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_2$$

٤ ــ محلول خلات الرصاص :

يعطى راسب أبيض من كلوريد الرصاص مع محلول الكلوريد المركز البارد . لاحظ أن الراسب يذوب فى الماء الساخن ويرسب بالتبريد :



$$(CH_3COO)_2Pb + 2NaCl = PbCl_2 + 2CH_3COONa$$

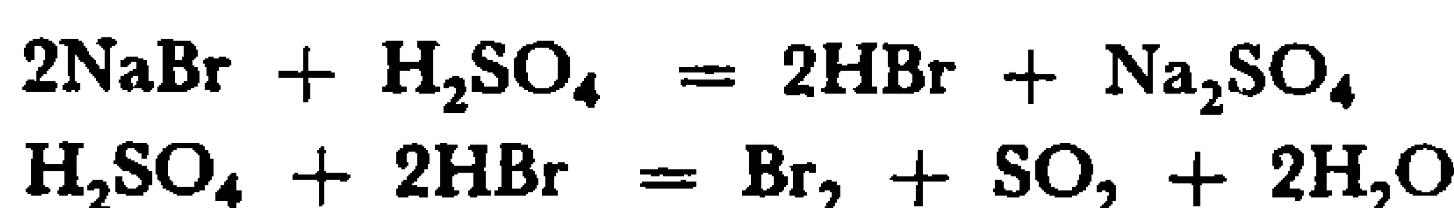
البروميدات

Bromides Br^-

تشبه الكلوريدات فى ذوبانها وفى معظم تفاعلاتها .

١ ـ حمض الكبريتيك المركز :

يتفاعل مع المادة الصلبة معطياً خليطاً من بروميد الهيدروجين والبروم ـ لاحظ أن المحلول يتلون باللون الأحمر البنى ـ يتكون البروم نتيجة لتأكسد بروميد الهيدروجين بواسطة حمض الكبريتيك :



$$2NaBr + H_2SO_4 = 2HBr + Na_2SO_4$$
$$H_2SO_4 + 2HBr = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

٢ ـ ثانى أكسيد المنجنيز :

أجر التجربة كما فى حالة الكلوريدات ولاحظ تصاعد أبخرة بنية من غاز البروم الذى يقصر لون ورقة عباد الشمس ويحول ورقة مبللة بمحلول النشا إلى اللون البرتقالى :



$$MnO_2 + 4HBr_2 = MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$$

٣ ـ محلول نترات الفضة :

مع محلول البروميد يتكون راسب أبيض مصفر من بروميد الفضة الذى يذوب بقلة فى النشادر ولا يذوب فى حمض النتريك :



$$NaBr + HgNO_3 = AgBr + NaNO_3$$

٤ ـ محلول خلات الرصاص :

عند إضافة هذا المحلول إلى محلول البروميد يتكون راسب أبيض متبلر من بروميد الرصاص الذى يذوب فى الماء الساخن ويرسب بالتبريد :



$$2NaBr + (CH_3COO)_2Pb = PbBr_2 + 2CH_3COONa$$

٥ ـ ماء الكلور :

أضف بضع قطرات من ماء الكلور إلى محلول البروميد ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر البرتقالى لانفصال البروم . أضف ٢ سم٣ من الكلوروفوم أو من رابع كلوريد الكربون ورج المزيج . لاحظ تلون الطبقة السفلى باللون الأحمر فى حين يبقى السائل المائى العلوى عديم اللون :



$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$$

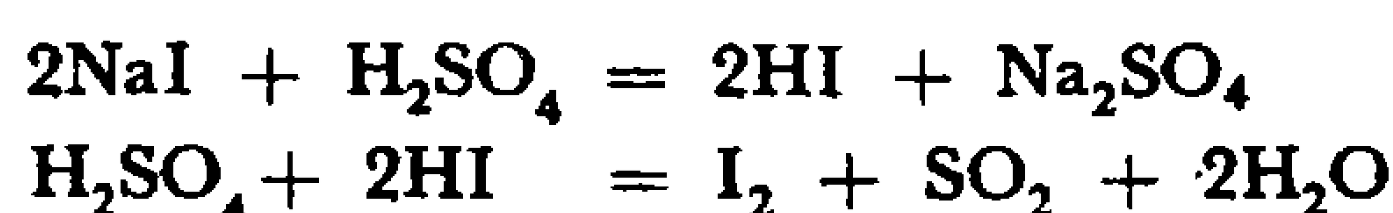
اليوديدات

Iodides I^-

تشبه كل من الكلوريدات والبروميدات فى قابليتها للذوبان وفى الخواص الكيميائية :

١ ــ حمض الكبريتيك المركز :

أضف ١ سم^3 من الحمض إلى المادة الصلبة وسخن بلطف ولاحظ تصاعد أبخرة اليود البنفسجية التى تحول ورقة مبللة بمحلول النشا إلى اللون الأزرق .



$$2NaI + H_2SO_4 = 2HI + Na_2SO_4$$
$$H_2SO_4 + 2HI = I_2 + SO_2 + 2H_2O$$

٢ ــ ثانى أكسيد المنجنيز :

أجر الاختبار كما فى حالة الكلوريدات ولاحظ تصاعد أبخرة اليود البنفسجية .

٣ ــ محلول نترات الفضة :

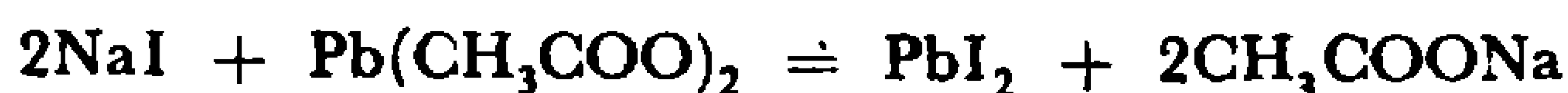
يعطى راسب أصفر من يوديد الفضة لا يذوب فى كل من النشادر أو حمض النتريك .



$$NaI + AgNO_3 = AgI + NaNO_3$$

٤ ــ محلول خلات الرصاص :

يتكون راسب أصفر من يوديد الرصاص الذى يذوب فى الماء الساخن ويرسب بالتبريد :



$$2NaI + Pb(CH_3COO)_2 = PbI_2 + 2CH_3COONa$$

٥ ــ ماء الكلور :

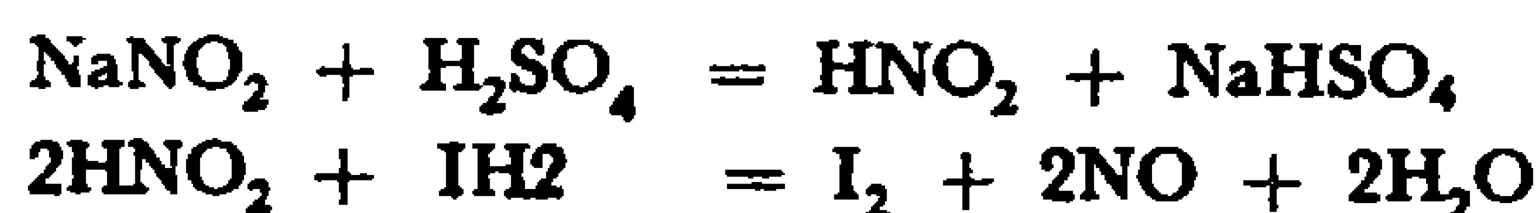
أجر الاختبار كما فى حالة البروميدات ولاحظ ظهور لون بنفسجى نتيجة لانفصال اليود :



$$2NaI + Cl_2 = 2NaCl + I_2$$

٦ ــ محلول نتريت الصوديوم :

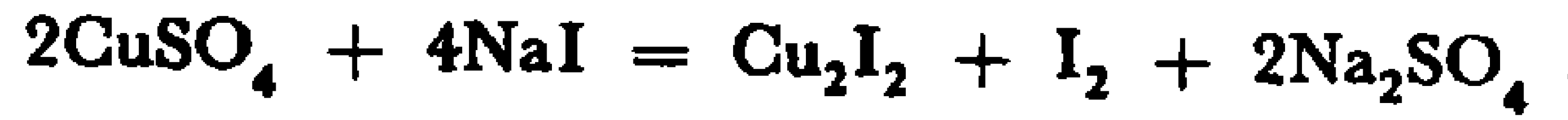
أضف محلول النتريت إلى محلول اليود ثم أضف بضع قطرات من حمض الكبريتيك المخفف (أو حمض الخليك) ولاحظ تلون المحلول باللون البنى البنفسجى لانفصال اليود (يستخدم هذا الاختبار فى التفرقة بين الكلوريدات والبروميدات ــ واليوريدات) .



$$NaNO_2 + H_2SO_4 = HNO_2 + NaHSO_4$$
$$2HNO_2 + IH2 = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

٧ ــ محلول كبريتات النحاس :

يتكون راسب بنى من يوديد النحاسوز واليود .



$$2CuSO_4 + 4NaI = Cu_2I_2 + I_2 + 2Na_2SO_4$$

٨ ــ محلول كلوريد الزئبقيك :

يتكون راسب أحمر من يوديد الزئبقيك الذى يذوب فى الزيادة من محلول اليوديد .



$$2NaI + HgCl_2 = HgI_2 + 2NaCl$$

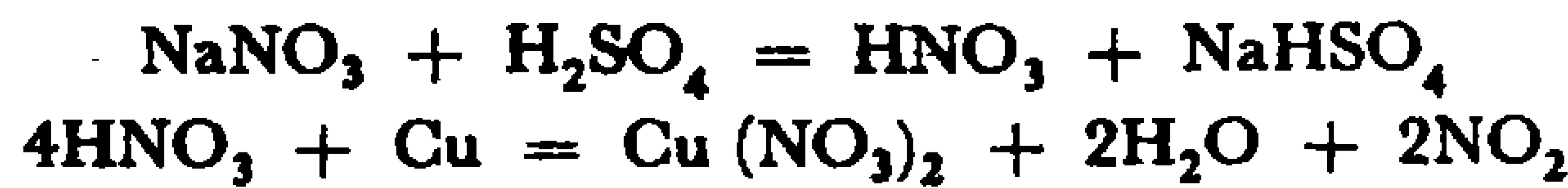
النترات

Nitrates $[NO]^-$

تذوب جميع النترات فى الماء فيما عدا نترات الزئبقوز فهى شحيحة الذوبان .

١ ــ حمض الكبريتيك المركز :

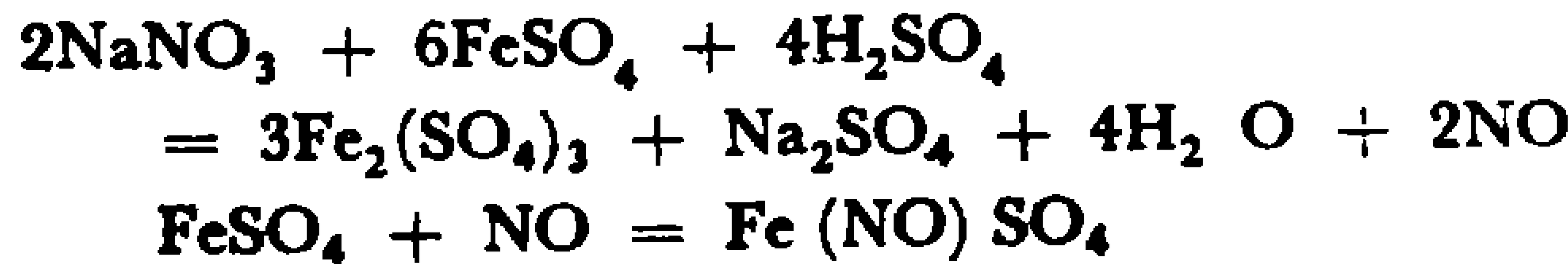
عند تسخين الملح الصلب مع حمض الكبريتيك المركز فى أنبوبة اختبار تتصاعد أبخرة حمض النتريك وغازات بنية قاتمة . وتظهر هذه الغازات البنية بوضوح عند إضافة قطعة صغيرة من خراطة النحاس إلى الأنبوبة . وفى هذه الحالة يتفاعل حمض النتريك الناتج مع النحاسيك معطياً نترات النحاس ويتصاعد غاز أكسيد النتروجين (بنى اللون) .



$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4$$
$$4HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$$

٢ ــ تجربة الحلقة السمراء :

ضع ١ سم^3 من محلول النترات فى أنبوبة اختبار ثم أضف إليه ٢ سم^3 من محلول مركز من كبريتات الحديدوز المحضرة حديثاً . أضف إلى هذا المخلوط باحتراس وعلى جدار الأنبوبة حوالى ٢ ــ ٣ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز بحيث يكون طبقة تحت سطح المخلوط . لاحظ ظهور حلقة بنية عند سطح الانفصال :

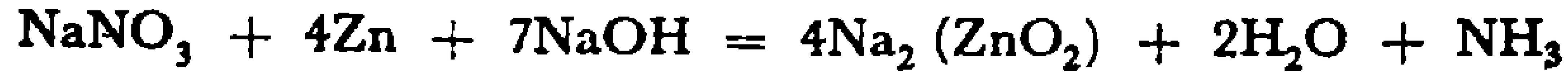


$$2NaNO_3 + 6FeSO_4 + 4H_2SO_4$$
$$= 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O + 2NO$$
$$FeSO_4 + NO = Fe(NO)SO_4$$

٣ ــ اختزال النترات :

أضف قليلا من برادة الخارصين ومحلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول النترات ثم سخن

المخلوط حتّى الغليان . لاحظ تصاعد غاز النشادر ذات الرائحة المميزة . (يكون سحب بيضاء مع كلوريد الهيدروجين) .



$$NaNO_3 + 4Zn + 7NaOH = 4Na_2(ZnO_2) + 2H_2O + NH_3$$

الثيوسيانات

Thiocyanates $[SCN]^-$

تذوب ثيوسيانات الفلزات فى الماء فيما عدا ثيوسيانات الفضة والنحاس والزئبق والرصاص :

١ ــ حمض الكبريتيك المركز :

عند إضافة حمض الكبريتيك المركز إلى الملح الصلب يحدث تفاعل شديد مع تصاعد غازات أهمها ثانى أكسيد الكبريت كما فى حالة الكبريتيت ٠

٣ ــ محلول كلوريد الحديديك :

يعطى مع محلول الثيوسيانات لون أحمر دموى ٠



$$NaSCN + FeCl_3 = [Fe(SCN)]Cl_2 + NaCl$$

هذا اللون الأحمر الدموى يرجع لوجود أيون ثيوسيانات الحديديك .

٢ ــ محلول نترات الفضة :

يعطى مع محلول الثيوسيانات راسب أبيض متجمع من ثيوسيانات الفضة الذى يذوب فى النشادر ولا يذوب فى حمض النتريك المخفف :



$$NaSCN + AgNO_3 = AgSCN = NaNO_3$$

٣ ــ محلول نترات الكوبلت :

عند إضافة محلول مركز أو بعض بلورات من الثيوسيانات إلى محلول نترات الكوبلت يظهر لون أزرق نتيجة لتكوين أيون كوبلتى ثيوسيانات $[Co(SCN)_4]^{2-}$

المجموعة العامة

لا يوجد لأفراد هذه المجموعة كاشف مشترك . فأملاح هذه المجموعة لا تتأثر بحمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك المركز ولذا يجب الكشف عنها فى المحاليل .

الكبريتات

Sulphates $[SO_4]^{2-}$

تذوب معظم الكبريتات فى الماء فيما عدا كبريتات الرصاص والباريوم والإسترانشيوم والكالسيوم والزئبقوز :

١ ــ محلول كلوريد الباريوم :

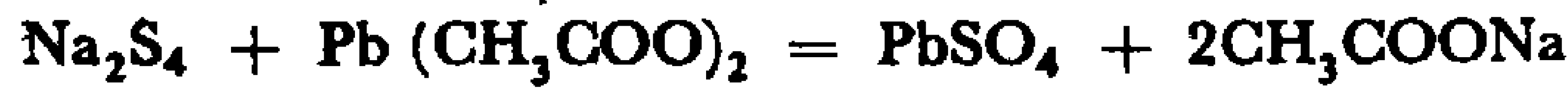
يعطى مع محلول الكبريتات راسب أبيض من كبريتات الباريوم لا يذوب فى الأحماض المعدنية :



$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,NaCl$$

٢ ــ محلول خلات الرصاص :

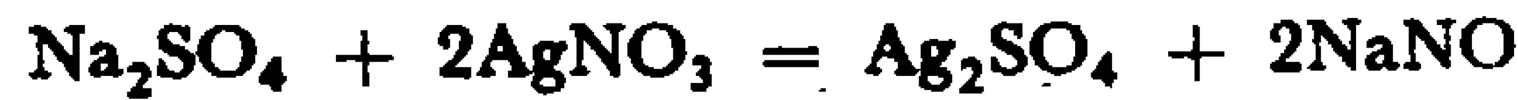
يعطى مع محلول الكبريتات راسب أبيض من كبريتات الرصاص يذوب فى كل من خلات الأمونيوم وهيدروكسيد الصوديوم



$$Na_2S_4 + Pb\,(CH_3COO)_2 = PbSO_4 + 2CH_3COONa$$

٣ ــ محلول نترات الفضة :

عند إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول الكبريتات المركز يتكون راسب أبيض من كبريتات الفضة :



$$Na_2SO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2SO_4 + 2NaNO$$

الفوسفات

Phosphates $[PO_4]^{3-}$

أغلب الفوسفات شحيحة الذوبان فى الماء فيما عدا فوسفات الأمونيوم والفلزات القلوية فهى تذوب فى الماء .

١ ــ محلول نترات الفضة :

يعطى مع محلول الفوسفات راسب أصفر من فوسفات الفضة يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم وفى حمض النتريك المخفف .



$$Na_2HPO_4 + 3Ag\ NO_3 = Ag_3PO_4 + 2Na\ NO_3 + HNO_3$$

٣ ــ محلول كلوريد الباريوم :

راسب أبيض من فوسفات الباريوم (من المحاليل المتعادلة) يذوب فى الأحماض المعدنية وفى حمض الخليك .



$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 = BaHPO_4 + 2NaCl$$

مخلوط المغنيسيا :

وهو عبارة عن خليط من كلوريد المغنسيوم وكلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم . عند إضافة مخلوط المغنيسيا إلى محلول الفوسفات يتكون راسب أبيض من فوسفات المغنسيوم والأمونيوم يذوب فى الأحماض المعدنية وفى حمض الخليك .



$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4 + 2NaCl + H_2O$$

٤ ــ محلول موليبدات الأمونيوم :

أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من حمض النتريك المركز إلى $\frac{1}{2}$ سم^3 من محلول الفوسفات ثم أضف حوالى ٤ سم^3 من محلول موليبدات الأمونيوم . لاحظ تكون راسب أصفر متبلر من فوسفوموليبدات الأمونيوم $(NH_4)_3[PO_4Mo_{12}O_{36}]$ يذوب فى كل من هيدروكسيد الأمونيوم وهيدروكسيد الصوديوم .

٥ ــ محلول كلوريد الحديديك :

يعطى راسب أصفر باهت من فوسفات الحديديك يذوب فى الأحماض المعدنية ولكنه لا يذوب فى حمض الخليك .



$$Na_2HPO_4 + FeCl_3 = FePO_4 + 2NaCl + HCl$$

وكثيراً ما يلزم إضافة محلول مشبع من خلات الصوديوم للتخلص من حمض الهيدروكلوريك الناتج الذى قد يتسبب فى إذابة فوسفات الحديديك .

البورات



Borates $[BO_2]^-$, $[BO_3]^{3-}$, $[B_4O_7]^{2-}$

هناك ثلاثة أنواع من أحماض البوريك وهى :

حمض ميتابوريك HBO_2

حمض أورثوبوريك H_3BO_3

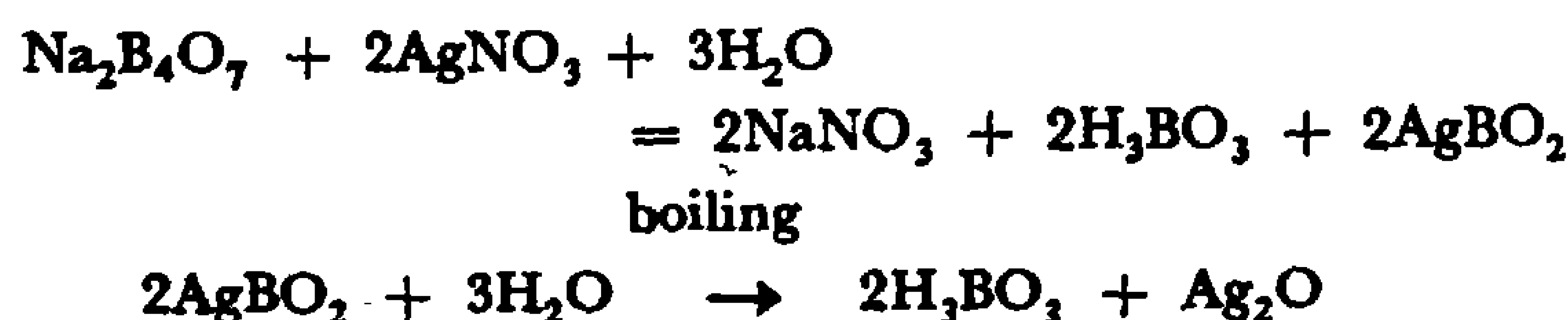
حمض بيروبوريك $H_2B_4O_7$

ومعظم أملاح البورات مشتقة من حمضى ميتا ، وبيرو – بوريك : لا تذوب البورات فى الماء ما عدا بورات الفلزات القلوية :

١ – محلول نترات الفضة :

يعطى راسب أبيض من بورات الفضة (مع المحاليل المركزة) يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم وفى حمض الخليك ويتحول الراسب إلى اللون البنى بالغليان نتيجة لتكوين أكسيد الفضة .

لاحظ أنه عند استخدام محلول مخفف يتكون هذا الراسب البنى بعد إضافة محلول نترات الفضة مباشرة :



$$Na_2B_4O_7 + 2AgNO_3 + 3H_2O = 2NaNO_3 + 2H_3BO_3 + 2AgBO_2$$

$$2AgBO_2 + 3H_2O \xrightarrow{\text{boiling}} 2H_3BO_3 + Ag_2O$$

٢ – محلول كلوريد الباريوم :

عند إضافة محلول كلوريد الباريوم إلى محلول مركز من البورات يتكون راسب أبيض من بورات الباريوم يذوب فى الزيادة من كلوريد الباريوم وفى الأحماض المعدنية .

٣ – اختبار اللهب ذو الحافة الخضراء :

ضع قليلا من البورات فى أنبوبة اختبار . أضف إليها ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز ثم أضف بعد ذلك حوالى ٥ سم^3 من الكحول الأيثيلى باحتراس . قلب المخلوط جيداً بساق زجاجية عرض الساق الزجاجية بعد غمسها فى المخلوط إلى اللهب ولاحظ ظهور لهب ذو حافة خضراء وذلك لتكوين أبخرة بورات الأثيل $B(OC_2H_5)_3$.

الزرنيخات [1]

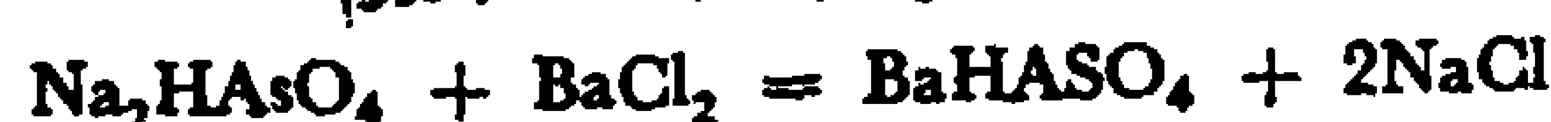


Arsenate $[AsO_4]^{3-}$

جميع الزرنيخات شحيحة الذوبان فى الماء فيما عدا زرنيخات الفلزات القلوية .

١ – محلول كلوريد الباريوم :

يعطى مع المحاليل المركزة راسب أبيض من زرنيخات الباريوم .



$$Na_2HAsO_4 + BaCl_2 = BaHASO_4 + 2NaCl$$

(١) مركبات الزرنيخ سامة ولذا يجب استعمالها بحذر .

٢ ـ محلول نترات الفضة :

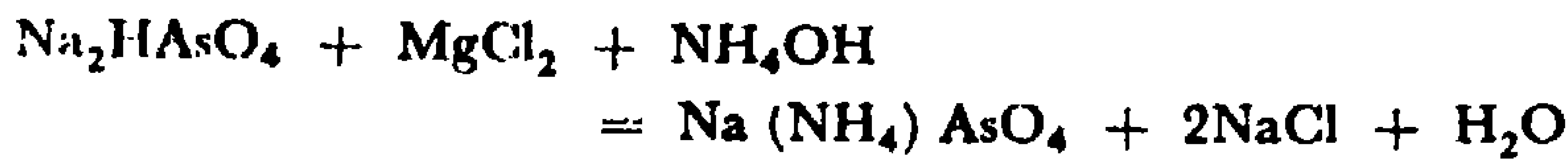
يعطى راسب بنى (كالشيكولاتة) مع المحاليل المتعادلة ، يذوب فى الأحماض المعدنية وفى هيدروكسيد الأمونيوم :



$$2Na_2HAsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3NaNO_3 + NaH_2AsO_4$$

٣ ـ مخلوط المغنيسيا :

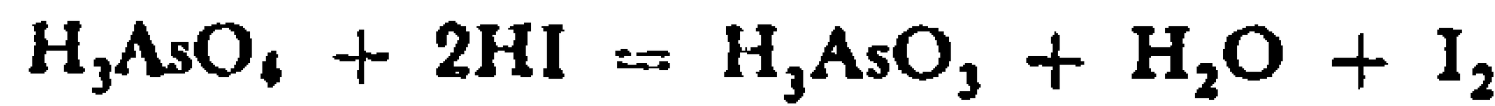
راسب أبيض من زرنيخات المغنسيوم والأمونيوم



$$Na_2HAsO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Na(NH_4)AsO_4 + 2NaCl + H_2O$$

٤ ـ محلول يوديد البوتاسيوم :

أضف محلول يوديد البوتاسيوم إلى محلول الزرنيخات ثم أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من حمض الهيدروكلوريك المركز . لاحظ تلون المحلول باللون البنى البنفسجى لانفصال اليود الذى يحول ورقة مبللة بمحلول النشا إلى اللون الأزرق .



$$H_3AsO_4 + 2HI = H_3AsO_3 + H_2O + I_2$$

٥ ـ غاز كبريتيد الهيدروجين :

عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين فى محلول الزرنيخات المحمض بحمض الهيدروكلوريك يتكون راسب أصفر من كبريتيد الزرنيخ مختلطاً بالكبريت الغروى :

٦ ـ محلول موليبدات الأمونيوم :

أجر الاختبار كما فى حالة الفوسفات لاحظ ظهور راسب أصفر بعد الغليان (للتمييز بين الفوسفات والزرنيخات) .

٧ ـ محلول كبريتات النحاس :

أضف محلول كبريتات النحاس إلى محلول الزرنيخات لا يحدث تغير واضح . أضف قليلا من محلول هيدروكسيد الصوديوم ولاحظ تكون راسب بنى ضارب للخضرة من زرنيخات النحاس وبإضافة زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم يتحول لون الراسب إلى اللون الأزرق الفاتح (يستخدم هذا الاختبار للتمييز بين الزرنيخات والزرنيخيت) وهذا الراسب يذوب فى الأحماض المعدنية وفى هيدروكسيد الأمونيوم .

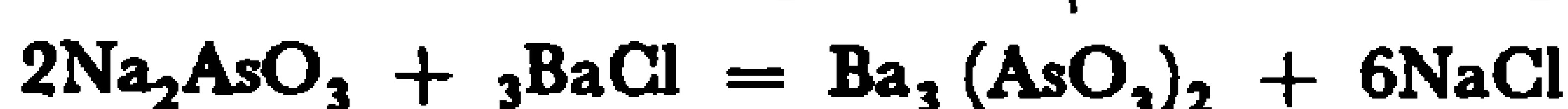
الزرنيخيت

Arsenite $[AsO^3]^{-3}$

تشبه الزرنيخات فى قابليتها للذوبان :

١ ـ محلول كلوريد الباريوم :

راسب أبيض من زرنيخيت الباريوم من المحاليل المركزة .



$$2Na_2AsO_3 + {}_3BaCl = Ba_3(AsO_3)_2 + 6NaCl$$

٢ ـ محلول نترات الفضة :

راسب أصفر من زرنيخيت الفضة (من المحاليل المتعادلة) يذوب فى حمض النتريك وفى هيدروكسيد الأمونيوم .



$$Na_3AsO_3 + {}_3AgNO_3 = Ag_3AsO_3 + {}_3NaNO_3$$

٣ ـ مخلوط المغنيسيا :

لا يتكون راسب (للتمييز بين الزرنيخات والزرنيخيت) .

٤ ـ محلول موليبدات الأمونيوم :

لا يتكون راسب (للتمييز بين الزرنيخات والزرنيخيت) .

٥ ـ غاز كبريتيد الهيدروجين :

كما فى حالة الزرنيخات يتكون راسب أصفر من المحلول المحمض :

٦ ـ محلول اليود :

أضف بضع قطرات من محلول اليود إلى محلول محمض من الزرنيخيت . لاحظ اختفاء لون اليود لاختزاله إلى يوديد الهيدروجين .



$$H_3AsO + I_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2HI$$

٧ ـ محلول كبريتات النحاس :

راسب أصفر مخضر من زرنيخيت النحاس (من المحاليل المتعادلة) يذوب فى الأحماض المعدنية وفى هيدروكسيد الأمونيوم ويعطى مع الأخيرة محلولا أزرق .

الجدول العام
للكشف عن الشق الحمضى فى الأملاح البسيطة

تحضير محلول الملح المراد الكشف عنه :

يجب أن يحاول الطالب إذابة الملح المجهول فى الماء البارد ثم الساخن ، وفى حالة ما إذا كانت المادة المجهولة عديمة الذوبان فى الماء فإنها تغلى مع محلول مركز من كربونات الصوديوم حيث يتم التبادل المزدوج بين الملحين وبذلك نحصل على محلول يحتوى على الشق الحمضى المجهول . مثال ذلك :



$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

ضع حوالى واحد جرام من مسحوق الملح المجهول فى كأس زجاجى وأضف إليه حوالى ٢ جرام من كربونات الصوديوم . غطى المخلوط بقليل من الماء ثم قلبه جيداً . سخن حتى درجة الغليان لمدة ١٥ — ٢٠ دقيقة مع ملاحظة تغطية الكأس بزجاجة ساعة للحد من تسرب بخار الماء . برد المخلوط بعد انتهاء مدة التسخين ثم رشح — الراشح يحتوى على الشق الحمضي متحداً بالصوديوم بالإضافة إلى ما تبقى من كربونات الصوديوم قسم الراشح إلى قسمين غير متساويين . أضف حمض النتريك المخفف إلى الجزء الأكبر من الراشح حتى يصبح المحلول حمضياً ضعيفاً بالنسبة لعباد الشمس وذلك للتخلص من الكربونات المتبقية ثم أغلى المحلول لمدة دقيقتين للتأكد من طرد ثانى أكسيد الكربون . أضف هيدروكسيد الأمونيوم قطرة قطرة إلى المحلول الحمضى حتى يصبح قلوياً بالنسبة لعباد الشمس . أغلى المحلول حتى يتوقف تصاعد غاز النشادر ثم برد . وبذلك يمكن الحصول على محلول متعادل يحتوى الشق الحمضى المطلوب بالإضافة إلى شق النترات . ولهذا يجب الكشف عن النترات فى المحلول الناتج قبل إضافة حمض النتريك (الجزء الأصغر من الراشح) . وللتخلص من الكربونات فى هذه الحالة يضاف حمض الهيدروكلوريك المخفف .

ملاحظات :

١ — هذه الطريقة غير مجدية مع أملاح الكربونات التى لا تذوب فى الماء . (تجرى التجارب التأكيدية على محلول ثانى أكسيد الكربون فى الماء) .

٢ — يمكن الكشف عن الكبريتات والفوسفات والبورات فى الوسط الحمضى حيث أن هذه الشقوق لا تتأثر بالأحماض .

٣ ـ يمكن الحصول على محلول مائى من الكبريتيدات والكبريتيتات والسيانيدات التى لا تذوب فى الماء وذلك بإضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى الملح الصلب وإمرار الغاز المتصاعد فى الماء فى محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم :

طريقة الكشف عن الشق الحمضى :

يجب أن يتبع الطالب الخطوات التالية عند الكشف عن الشق الحمضى حسب ترتيبها وأن يدون ملاحظاته واستنتاجاته أولا بأول . وأن يدعم الاستنتاجات بالتجارب التأكيدية اللازمة :

١ ـ تسجيل الخواص الطبيعية :

كاللون والشكل البلورى والذوبان فى الماء وتأثير المحلول المائى على عباد الشمس وما إلى ذلك :

٢ ـ حمض الهيدروكلوريك المخفف :

أضف إلى كمية صغيرة من المادة الصلبة المراد اختبارها قليلا من حمض الهيدروكلوريك المخفف على البارد ثم بالتسخين الهين ولاحظ التأثيرات المختلفة التى يمكن أن يستدل منها على الشق الحمضى كما يلى :

	المشاهدة	الاستنتاج [١]
١ ـ	حدوث فوران على البارد وتصاعد غاز عديم اللون يعكر ماء الجير	غاز ثانى أكسيد الكربون من الكربونات أو البيكربونات [٢] ص ٢٦ أو السيانات سيانات ص ٣٢
٢ ـ	تصاعد غاز النشادر عند إضافة هيدروكسيد الصوديوم إلى المتخلف فى أنبوبة الاختبار (١) والغليان .	
٣ ـ	تصاعد غاز عديم اللون ذو رائحة نفاذة خانقة تخضر ورقة مبللة بمحلول بيكرومات البوتاسيوم المحمضة .	غاز ثانى أكسيد الكبريت من الكبريتيتات ص ٢٨
٤ ـ	تصاعد غاز عديم اللون ذو رائحة نفاذة خانقة يخضر ورقة مبللة بمحلول بيكرومات البوتاسيوم المحمضة ويترسب الكبريت خصوصاً بعد التسخين .	غاز ثانى أكسيد الكبريت من الثيوكبريتات ص ٢٩

(١) يجب تدعيم هذا الاستنتاج بالتجارب التأكيدية كلما أمكن ذلك .

(٢) يجب ملاحظة أن جمع البيكربونات تذوب فى الماء .

	المشاهدة	الاستنتاج
٥ ــ	تصاعد غاز عديم اللون ذو رائحة تشبه رائحة البيض الفاسد ويسود ورقة مبللة بمحلول خلات الرصاص [1]	غاز كبريتيد الهيدروجين من الكبريتيدات ص ٣٠
٦ ــ	تتصاعد أبخرة بنية قرب فوهة الأنبوبة (ويصبح المحلول لونه أزرق باهت) تحول ورقة مبللة بمحلول يوديد البوتاسيوم والنشا إلى اللون الأزرق .	ثانى أكسيد النتروجين من النترينات ص ٣١
٧ ــ	تصاعد غاز عديم اللون له رائحة تشبه رائحة اللوز المر . يجب أن يشم بمنتهى الحذر حيث أنه سام جداً ، يمكن الكشف عنه كما هو موضح فى صفحة (٢٣) .	غاز سيانيد الهيدروجين من السيانيدات ص ٣٣
٨ ــ	تصاعد غاز أخضر مصفر ذو رائحة خانقة يزيل لون ورقة عباد الشمس كما أنه يحول ورقة مبللة بمحلول يوديد البوتاسيوم والنشا إلى إلى اللون الأزرق	غاز الكلور من الكلورات ص ٣٤

٣ ــ حمض الكبريتيك المركز :

إذا لم تتفاعل المادة الصلبة مع حمض الهيدروكلوريك المخفف ، أضف إلى قليل من المادة الصلبة حوالى ٣ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز ثم سخن تسخيناً هيناً ولاحظ ما يحدث .

(١) بعض الكبريتيدات لاتتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المخفف لهذا يجب فى حالة الشك فى وجود كبريتيد ، تسخين الملح الجاف مع الهيدروكلوريك المركز .

	المشاهدة	الاستنتاج
١ —	تصاعد غاز عديم اللون يدخن فى الهواء وله رائحة نفاذة كما أنه يكون سحب بيضاء عند تعرضه لساق مبللة بمحلول هيدروكسيد الأمونيوم .	كلوريد الهيدروجين من الكلوريدات ص ٣٥
٢ —	تصاعد غازات لها رائحة نفاذة ولون أحمر وتدخن فى الهواء وبإضافة ثانى أكسيد المنجنيز يزداد تصاعد الأبخرة الحمراء التى تحول ورقة مبللة بمحلول النشا إلى اللون البرتقالى .	بروميد الهيدروجين والبروم من البروميدات ص ٣٦
٣ —	تصاعد أبخرة بنفسجية تحول ورقة مبللة بمحلول النشا إلى اللون الأزرق .	اليود من اليوديدات ص ٣٧
٤ —	تصاعد غازات حمضية ذات رائحة نفاذة بنية اللون وتزداد عند إضافة قطعة صغيرة من خراطة النحاس .	أبخرة حمض النتريك وثانى أكسيد النتروجين من النترات ص ٣٨
٥ —	تصاعد غاز عديم اللون ذو رائحة نفاذة وانفصال راسب أصفر من الكبريت . والغاز يخضر ورقة مبللة بمحلول بيكرومات البوتاسيوم المحمضة .	غاز ثانى أكسيد الكبريت من الثيوسيانات ص ٣٩

٤ — المجموعة العامة :

إذا لم تتفاعل المادة مع حمض الهيدروكلوريك المخفف أو حمض الكبريتيك المركز فينتظر أن يكون الشق الحمضى إما كبريتات — فوسفات — بورات — زرنيخات — أو زرنيخيت. وفى هذه الحالة يحضر محلول من المادة فى الماء ثم يكشف عنها كما هو موضح بالجدول التالى :

	التجربة	الكبريت	الفوسفات	البورات	الزرنيخات	الزرنيخيت
١ ـ	محلول الملح + محلول كلوريد الباريوم	راسب أبيض لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك أو حمض النتريك	راسب أبيض من المحاليل المتعادلة يذوب فى حمض الخليك وفى الأحماض المعدنية	راسب أبيض من المحاليل المركزة يذوب فى الزيادة من الكاشف وفى الأحماض	راسب أبيض من المحاليل المركزة	راسب أبيض من المحاليل المركزة
٢ ـ	محلول الملح المحمض بحمض النتريك المركز + محلول موليبدات الأمونيوم		راسب أصفر كنارى مع التدفئة		راسب أصفر كنارى مع الغليان	
٣ ـ	محلول الملح المتعادل + محلول نترات الفضة	راسب أبيض من المحاول المركز	راسب أصفر يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم وفى حمض النتريك المخفف	راسب أبيض من المحلول المركز يتحول بالتسخين إلى اللون البنى	راسب بنى يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم وفى الأحماض المعدنية	راسب أصفر يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم وحمض النتريك
٤ ـ	محلول الملح + محلول يوديد البوتاسيوم				ينفصل اليود من المحاليل المحمضة بحمض الهيدروكلوريك	

الباب الثالث

الكشف عن الشق القاعدى فى الأملاح البسيطة

الكشف عن الشق القاعدى أكثر تعقيداً من الكشف عن الشق الحمضى وذلك لتزايد عدد الشقوق القاعدية وللتداخل فيما بينها . علاوة عن إمكان وجود الشق الواحد فى صورة متعددة كحالات التأكسد المختلفة وكالأيونات المتراكبة .

غير أن طرق الكشف عن الشق القاعدى أكثر دورية من طرق الكشف عن الشق الحمضى . هذا بالإضافة إلى أن التجارب التأكيدية فى حالة الشق القاعدى محددة وهادفة .

تقسم الفلزات فى التحليل الكيفى إلى ست مجموعات ، ويعتمد هذا التقسيم على اختلاف ذوبان أملاح هذه الفلزات فى الماء فمثلا لا تذوب كلوريدات المجموعة الأولى فى الماء ولذلك يسهل ترسيبها وفصلها عن المجموعات الأخرى على هيئة كلوريدات . وكذلك تترسب المجموعة الثانية على هيئة كبريتيدات فى الوسط الحمضى وهكذا .

وسوف نتناول الأسس النظرية للكشف عن الشقوق القاعدية وفصلها فى الباب الخامس :

ويسمى المحاول أو المحاليل التى تستعمل فى ترسيب أية مجموعة باسم كاشف المجموعة : والجدول التالى يوضح فلزات كل مجموعة والكاشف المميز لكل منها .

تحضير محلول الملح :

حاول إذابة قليل من مسحوق الملح فى كمية مناسبة من المذيبات التالية فى أنبوبة اختبار حسب الترتيب الآتى :

١ – الماء البارد ثم الساخن .

٢ – حمض الهيدروكلوريك المخفف البارد ثم الساخن .

٣ – حمض الهيدروكلوريك المركز البارد ثم الساخن .

٤ – حمض النتريك المخفف البارد ثم الساخن .

٥ – حمض النتريك المركز البارد ثم الساخن .

٦ – الماء الملكى ويحضر بخلط ثلاثة حجوم من حمض الهيدروكلوريك المركز وحجم واحد من حمض النتريك المركز .

المجموعة	الفلزات	كاشف المجموعة	الراسب
الأولى	فضة — رصاص — زئبقوز	حمض الهيدروريك المخفف	كلوريدات
الثانية أ الثانية ب	زئبقيك — نحاس — بزموت — كادميوم — (رصاص) زرنيخ — أنيمون — قصدير :	حمض الهيدروكلوريك وكبريتيد الهيدروجين	كبريتيدات
الثالثة	ألومنيوم — كروم — حديد	هيدركسيد الأمونيوم فى وجود كلوريد الأمونيوم	هيدروكسيدات
الرابعة	خارصين — منجنيز — كوبلت — نيكل .	كبريتيد الهيدروجين فى وجود هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم	كبريتيدات
الخامسة	كالسيوم — استرانشيوم — باريوم	كربونات أمونيوم فى وجود هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم	كربونات
السادسة	مغنسيوم — صوديوم — بوتاسيوم	لا يوجد	

٧ ـ فإذا فشلت المحاولات السابقة فى الحصول على محلول رائق شفاف يسخن الملح مع خمسة أضعافه بالوزن من كربونات الصوديوم فى وجود قليل من الماء لمدة عشر دقائق . ثم يعالج بعد تبريده بالماء المغلى ويرشح . يذاب الراسب وهو عبارة عن كربونات الفلز فى حمض النتريك المخفف ويستخدم المحلول الناتج للكشف عن الشق القاعدى . أما الراشح فيمكن استخدامه للكشف عن الشق الحمضى :

ملاحظات :

١ ـ فى حالة إذابة الملح فى حمض الهيدروكلوريك المركز يجب التخفيف بالماء قبل إضافة كاشف المجموعة .

٢ ـ فى حالة إذابة الملح فى حمض النتريك أو الماء الملكى يجب تبخير المحلول فوق حمام مائى ثم يضاف حمض الهيدروكلوريك المركز ويبخر مرة ثانية حتى يصير الحجم صغيراً وبعد ذلك يخفف المحلول الباقى بالماء

المجموعة الأولى
الفضة ـ الرصاص ـ الزئبقوز

تحتوى هذه المجموعة على الكاتيونات التى تعطى كلوريدات لا تذوب فى الأحماض المخففة وهى كلوريد الفضة ، وكلوريد الرصاص ، وكلوريد الزئبقوز وفيما يلى بعض خواص العناصر والتفاعلات الهامة لأيوناتها .

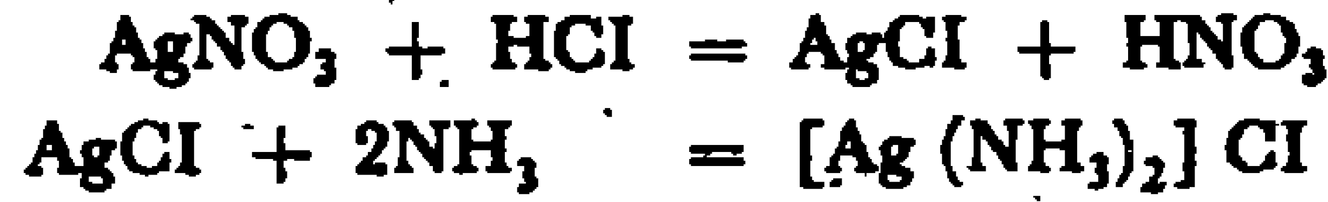
الفضة
Silver Ag

الفضة المعدنية لونها أبيض لامع إلا أنها تبدو داكنة أحياناً نظراً لتغطيتها بطبقة من كبريتيد الفضة . وهى أكثر صلابة من الرصاص ولكنها أقل صلابة من النحاس . والفضة أحادية التكافؤ فى أغلب مركباتها . ولا تتأثر الفضة بالأحماض المخففة فيما عدا حمض النتريك :

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الفضة المعطى لك (نترات الفضة مثلا) :

١ – حمض الهيدروكلوريك المخفف :

يتكون راسب أبيض متجمع من كلوريد الفضة يتلون باللون البنفسجي عند تعريضه للضوء . ولا يذوب هذا الراسب فى الأحماض ولكن يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم حيث يكون ملحاً متراكباً .



$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$
$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

٢ – محلول يوديد البوتاسيوم :

يعطى راسب أصفر من يوديد الفضة لا يذوب فى الأحماض ولا فى محلول هيدروكسيد الأمونيوم .



$$AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$$

٣ – محلول كرومات البوتاسيوم :

يعطى راسب أحمر من كرومات الفضة يذوب فى حمض النتريك المخفف وفى هيدروكسيد الأمونيوم .



$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = 2KNO_3 + Ag_2CrO_4$$

٤ – كبريتيد الهيدروجين :

يعطى راسب أسود من كبريتيد الفضة يذوب فى حمض النتريك المخفف ولا يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم .



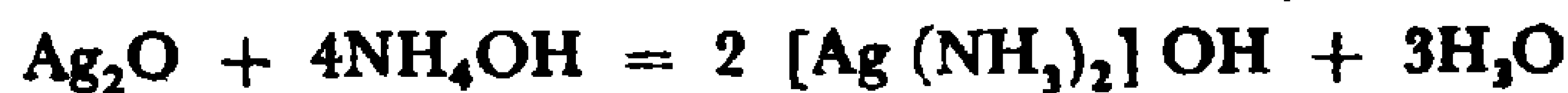
$$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2HNO_3$$

٥ – محلول هيدروكسيد الصوديوم :

راسب بنى من أكسيد الفضة لا يذوب فى زيادة من الكاشف .

٦ – محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

يعطى راسب أبيض سريعاً ما يتحول إلى اللون البنى ويذوب فى زيادة من هيدروكسيد الأمونيوم مكوناً متراكباً ذائباً .



$$Ag_2O + 4NH_4OH = 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

الرصاص

Lead Pb

الرصاص معدن لين ثقيل لونه رمادى أو فضى . وهو يذوب فى حمض النتريك المخفف بسهولة ويذوب ببطء فى حمض الهيدروكلوريك المخفف . أما مع حمض الكبريتيك المخفف فإنه تتكون طبقة من كبريتات الرصاص غير الذائبة وهذه تمنع استمرار التفاعل . والرصاص ثنائى التكافؤ فى أغلب مركباته . ولهيدروكسيد الرصاص صفات مترددة حيث يذوب فى محاليل القلويات القوية معطياً بلمبيت $[PbO_2]^{2-}$ أو بلمبات $[PbO_3]^{2-}$:

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الرصاص المعطى لك (نترات الرصاص) مثلا .

١ ــ حمض الهيدروكلوريك المخفف :

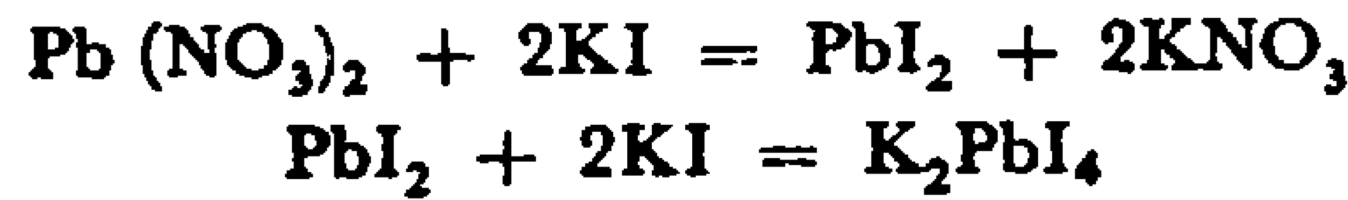
يعطى راسب أبيض من كلوريد الرصاص على البارد . يذوب هذا الراسب فى الماء الساخن ويترسب بالتبريد ولكن لا يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم .



$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2HNO_3$$

٢ ــ محلول يوديد البوتاسيوم :

يعطى راسب أصفر من يوديد الرصاص الذى يذوب فى الماء الساخن (كمية كبيرة من الماء) معطياً محلولا عديم اللون تنفصل منه بلورات صفراء بالتبريد . ويذوب الراسب فى زيادة من الكاشف .



$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2 + 2KNO_3$$
$$PbI_2 + 2KI = K_2PbI_4$$

٣ ــ حمض الكبريتيك المخفف :

يتكون راسب أبيض من كبريتات الرصاص يذوب فى محلول خلات الأمونيوم .



$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3$$

٤ ــ محلول كرومات البوتاسيوم :

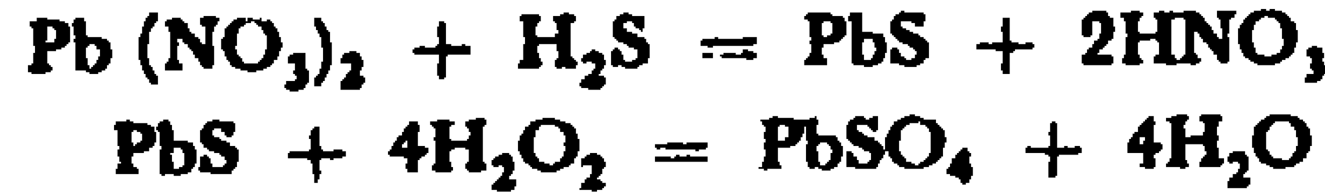
يعطى راسب أصفر من كرومات الرصاص لا يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم ولكن يذوب فى حمض النتريك وفى الهيدروكسيدات القلوية .



$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3$$

٥ ــ كبريتيد الهيدروجين :

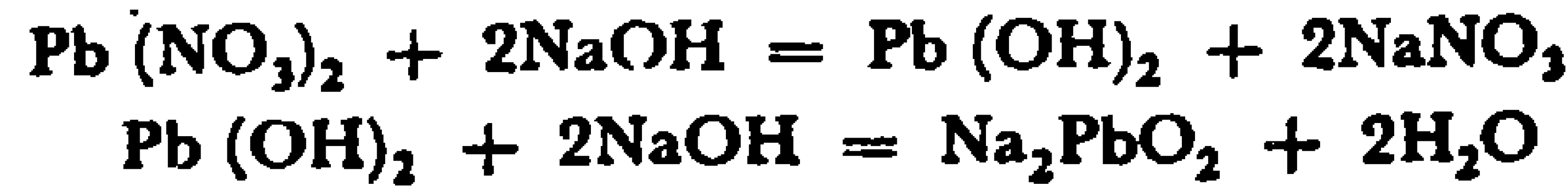
يتكون راسب أسود من كبريتيد الرصاص يذوب فى حمض النتريك المخفف الساخن . وعند إضافة بضع قطرات من فوق أكسيد الهيدروجين إلى الراسب الأسود يتحول إلى راسب أبيض من كبريتات الرصاص نتيجة لأكسدته .



$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$$
$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

٦ ــ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

يعطى راسب أبيض من هيدروكسيد الرصاص يذوب فى زيادة من الكاشف (NaOH) حيث يتكون بلمبيت الصوديوم .



$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2NaNO_3$$
$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = Na_2PbO_2 + 2H_2O$$

٧ ــ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

راسب أبيض من هيدروكسيد الرصاص لا يذوب فى زيادة من الكاشف :

الزئبق

Mercury Hg

الزئبق معدن ثقيل وهو سائل فى درجات الحرارة العادية . وهو لا يتأثر بالأحماض المخففة فيما عدا حمض النتريك (مثل الفضة) . الزئبق يكون نوعين من الأيونات أيون الزئبقوز وهو أحادى التكافؤ $(Hg_2)^{2+}$ (حيث يحدث إزدواج لذرتين أحاديتى التكافؤ) وأيون الزئبقيك وهو ثنائى التكافؤ Hg^{2+} .

ونظراً لأن كلوريد الزئبقوز لا يذوب فى الأحماض المخففة فإن أيون الزئبقوز يوجد فى المجموعة الأولى . أما كلوريد الزئبقيك فهو يذوب ولهذا فإن أيون الزئبقيك لا يوجد بالمجموعة الأولى ولكنه يترسب فى المجموعة الثانية .

الزئبقوز

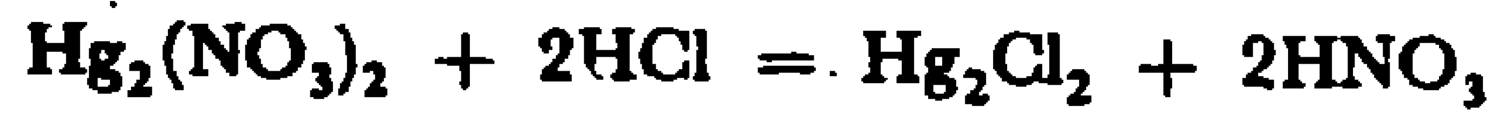


Mercurous $[Hg_2]^{2+}$

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الزئبقوز المعطى لك (نترات الزئبقوز مثلا) :

١ ـ حمض الهيدروكلوريك المخفف :

يتكون راسب أبيض من كلوريد الزئبقوز لا يذوب فى الماء الساخن ولا فى الأحماض المخففة ويتحول إلى اللون الأسود فى وجود محلول النشادر .



$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 + 2HNO_3$$

٢ ـ محلول يوديد البوتاسيوم :

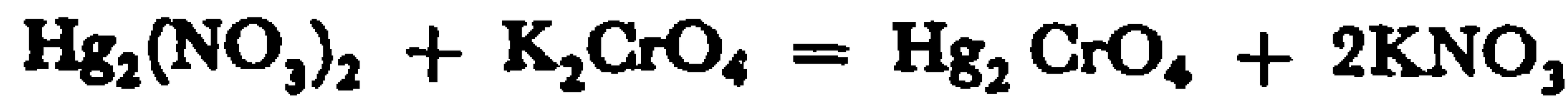
يتكون راسب لونه بين الأخضر والأصفر من يوديد الزئبقوز الذى يذوب فى زيادة من الكاشف وينفصل الزئبق .



$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KI = Hg_2I_2 + 2KNO_3$$

٣ ـ محلول كرومات البوتاسيوم :

يعطى راسب بنى من كرومات الزئبقوز يتحول بالتسخين إلى بلورات حمراء :



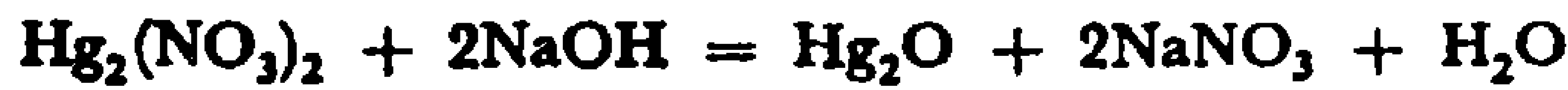
$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = Hg_2\,CrO_4 + 2KNO_3$$

٤ ـ كبريتيد الهيدروجين :

راسب أسود من كبريتيد الزئبقيك والزئبق :

٥ ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

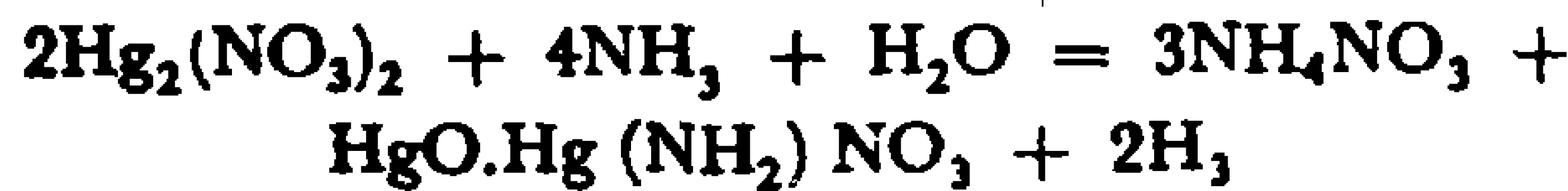
يتكون راسب أسود من أكسيد الزئبقوز .



$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = Hg_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

٦ ـ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

يتكون راسب أسود من خليط من الزئبق ونترات أمينو الزئبقيك القاعدية :



$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = 3NH_4NO_3 + HgO.Hg\,(NH_2)\,NO_3 + 2H_3$$

المجموعة الثانية

ترسب فلزات هذه المجموعة على هيئة كبريتيدات ويتم هذا الترسيب بواسطة كبريتيد الهيدروجين فى وجود حمض الهيدروكلوريك المخفف وذلك لمنع ترسيب كبريتيدات الفلزات الأخرى مثل كبريتيد الخارصين والمنجنيز والكوبلت والنيكل (انظر الباب الخامس) . وتنقسم هذه المجموعة فيما بينها إلى مجموعتين هما :

مجموعة ٢ ا :

وتشتمل على أملاح الزئبقيك والنحاس والبزموت والكادميوم والرصاص[1] وكبريتيدات هذه المجموعة لا تذوب فى كبريتيد الأمونيوم الصفراء :

مجموعة ٢ ب :

وتشتمل على أملاح الزرنيخ والأنتيمون والقصدير وكبريتيدات هذه المجموعة تذوب فى كبريتيد الأمونيوم الأصفر .

المجموعة ٢ (ا)

النحاس ـ الكادميوم ـ البزموت ـ الزئبقيك

فيما يلى بعض خواص هذه العناصر والتفاعلات الهامة لأيوناتها .

النحاس

Copper Cu

النحاس معدن لونه أحمر مائل إلى الأصفرار وهو لا يتفاعل مع الأحماض المخففة ولكنه يذوب فى حمض النتريك مكوناً نترات النحاسيك $Cu(NO_3)_2$. وتتميز أملاح النحاسيك المائية بلونها الأزرق . ويمكن اختزال أيون النحاسيك إلى أيون النحاسوز (ذات اللون الأصفر الباهت) بواسطة العوامل المختزلة القوية ولكنها تتأكسد فى الهواء الجوى إلى أيون النحاسيك .

تجرى التجارب التالية على ملح النحاس المعطى لك (كبريتات النحاس مثلا) :

---

(١) كثيراً ما يهرب الرصاص من المجموعة الأولى نظراً لأن كلوريد الرصاص يذوب فى الماء إلى حد ما وفى هذه الحالة يترسب الرصاص على هيئة كبريتيد الرصاص فى المجموعة الثانية .

١ ــ كبريتيد الهيدروجين :

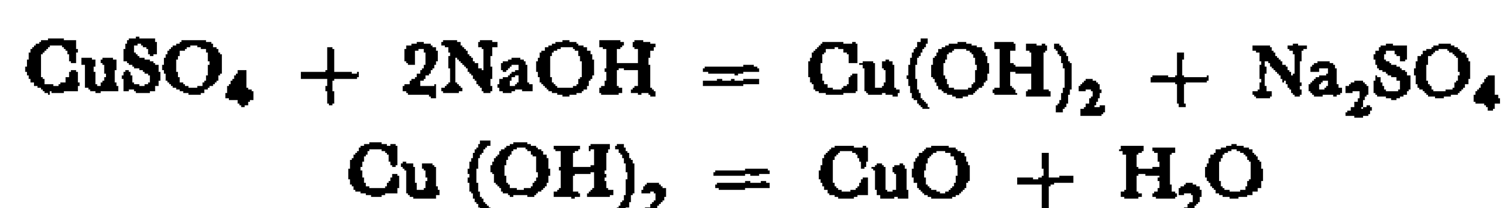
راسب أسود من كبريتيد النحاس من المحاليل الحمضية أو المتعادلة ، يذوب فى حمض النتريك المخفف الساخن ولا يذوب فى حمض الكبريتيك المخفف الساخن :



$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

٢ ــ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

يتكون راسب أزرق من هيدروكسيد النحاسيك يتفكك إلى أكسيد النحاس بالغليان :



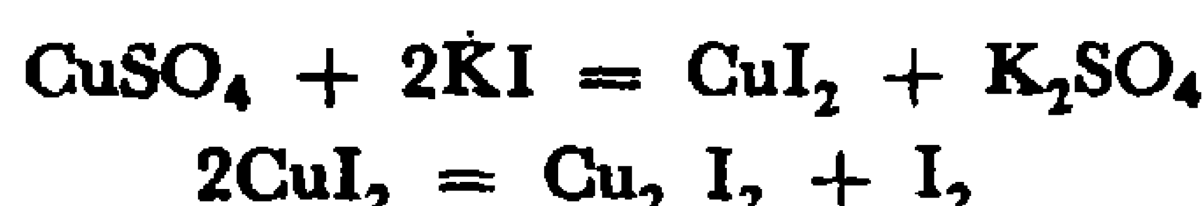
$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$
$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

٣ ــ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

يتكون راسب أزرق يذوب فى زيادة من الكاشف معطياً محلولا ذا لون أزرق داكن .

٤ ــ محلول يوديد البوتاسيوم .

يتكون راسب من يوديد النحاسيك الذى سرعان ما يتحلل إلى يوديد النحاسوز واليود :



$$CuSO_4 + 2KI = CuI_2 + K_2SO_4$$
$$2CuI_2 = Cu_2 I_2 + I_2$$

٥ ــ محلول حديد وسيانيد البوتاسيوم :

يتكون راسب بنى من حديد وسيانيد النحاسيك لا يذوب فى الأحماض ولكنه يذوب فى محلول النشادر معطياً محلولا أزرق اللون :



$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$$

٦ ــ اختبار اللهب :

يتلون اللهب بلون أخضر :

٧ ــ اختبار خرزة البوراكس :

يصبح لون الخرزة أخضر على الساخن وأزرق على البارد (فى اللهب المؤكسد) :

الكادميوم

Cadmium Cd

الكادميوم معدن فضى متبلر وهو يشبه الخارصين فى كثير من خواصه فهو يتفاعل ببطء مع حمض الكبريتيك المخفف أو حمض الهيدروكلوريك المخفف مع تصاعد غاز الهيدروجين ولكنه يذوب بسرعة فى حمض النتريك مكوناً نترات الكادميوم $Cd(NO_3)_2$. والكادميوم ثنائى التكافؤ فى جميع مركباته ويتميز أيون الكادميوم بأنه عديم اللون .

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الكادميوم المعطى لك (كبريتات الكادميوم مثلا) .

١ – كبريتيد الهيدروجين :

يتكون راسب أصفر من كبريتيد الكادميوم (من المحاليل المخففة الحمضية) . يذوب فى الأحماض المخففة الساخنة . لاحظ أنه يجب تخفيف المحلول قبل إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين حيث إن التفاعل عكسى كما يلى :



$$CdSO_4 + H_2S \rightleftarrows Cds + H_2SO_4$$

٢ – محلول هيدروكسيد الصوديوم :

يتكون راسب أبيض من هيدروكسيد الكادميوم لا يذوب فى زيادة من الكاشف .



$$Cd\,SO_4 + 2NaOH = Cd(OH)_2 + Na_2SO_4$$

٣ – محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

راسب أبيض من هيدروكسيد الكادميوم يذوب فى زيادة من الكاشف (بخلاف كل من الرصاص والبزموت) .

البزموت

Bismuth Bi

البزموت معدن فضى براق مائل إلى الاحمرار وهو لا يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المخفف أو حمض الكبريتيك ولكنه يتفاعل مع حمض النتريك مكوناً نترات البزموت الذائبة $Bi(NO_3)_3$ والبزموت ثلاثى التكافؤ فى أغلب مركباته . ومعظم أملاح البزموت

تتحلل مائيًّا لتعطى أملاح البزموت القاعدية غير الذائبة مثل أوكسى كلوريد البزموت BiOCl

تجرى التجارب التالية على محلول ملح البزموت المعطى لك (نترات البزموت مثلا)[1] :

١ ــ كبريتيد الهيدروجين :

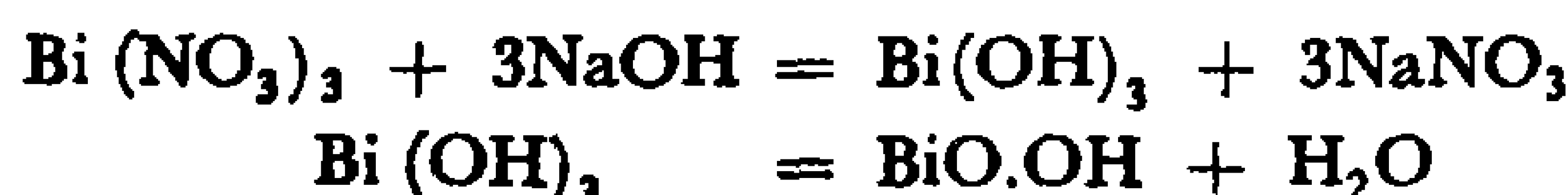
يتكون راسب بنى من كبريتيد البزموت ، يذوب فى حمض النتريك المخفف الساخن وفى حمض الهيدروكلوريك المركز بالغليان



$$2Bi(NO_3)_3 + 8H_2S = Bi_2S_3 + 6HNO_3$$

٢ ــ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

يتكون راسب أبيض من هيدروكسيد البزموت يتحول إلى اللون الأصفر بالتسخين :



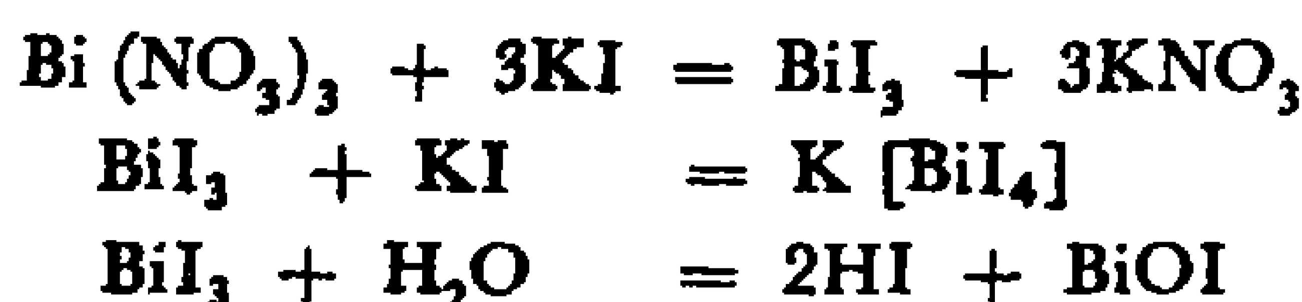
$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + 3NaNO_3$$
$$Bi(OH)_3 = BiO.OH + H_2O$$

٣ ــ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

يتكون راسب أبيض لا يذوب فى زيادة من الكاشف :

٤ ــ محلول يوديد البوتاسيوم .

راسب بنى من ثالث يوديد البزموت يذوب فى زيادة من الكاشف معطياً محلولا أصفر اللون . أضف قليلا من الماء إلى المحلول ولاحظ تكون راسب برتقالى اللون من اليوديد القاعدى :



$$Bi(NO_3)_3 + 3KI = BiI_3 + 3KNO_3$$
$$BiI_3 + KI = K[BiI_4]$$
$$BiI_3 + H_2O = 2HI + BiOI$$

٥ ــ الماء :

عند إضافة قدر كبير من الماء إلى محلول ملح البزموت المركز يتعكر المحلول نتيجة لانفصال الملح القاعدى الذى يذوب فى الأحماض المعدنية ولكنه لا يذوب فى محلول حمض الطرطريك :

الزئبقيك



Mercuric $(Hg)^{+2}$

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الزئبقيك المعطى لك (كلوريد الزئبقيك مثلا) :

---

(١) للحصول على محلول رائق أضف بضع قطرات من حمض النتريك المخفف لإذابة الراسب الناتج عن التحلل المائى للملح .

١ – كبريتيد الهيدروجين :

يتكون راسب أبيض يتحول سريعاً إلى اللون الأصفر ثم البنى الأسود نتيجة لتكون كبريتيد الزئبقيك



$$3HgCl_2 + 2S = HgCl_2 . 2HgS + 4HCl$$



$$HgCl_2.2HgS + H_2S = 8HgS + 2HCl$$

ولا يذوب هذا الراسب فى حمض النتريك المخفف ولا فى هيدروكسيد الصوديوم :

٢ – محلول هيدروكسيد الصوديوم :

راسب بنى محمر يتحول إلى الأصفر نتيجة لتكون أكسيد الزئبقيك الأصفر .

٣ – محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

يتكون راسب أبيض من كلوريد أمينو الزئبقيك :



$$HgCl_2 + 2NH_4OH = Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl + 2H_2O$$

٤ – محلول يوديد البوتاسيوم :

راسب أحمر من يوديد الزئبقيك يذوب فى الزيادة من محلول يوديد البوتاسيوم مكوناً يوديد البوتاسيوم الزئبقى :



$$HgCl + 2KI = HgI_2 + 2KCl$$



$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

(المجموعة ٢ ب)

الزرنيخ – الأنتمون – القصدير

فيما يلى بعض خواص هذه العناصر والتفاعلات الهامة لأيوناتها

الزرنيخ

Arsenic As

جميع أملاح الزرنيخ سامة جداً ولذا يجب استعمالها بحذر وحيطة تامة :

معدن الزرنيخ عبارة عن صلب رمادى اللون هش . يشبه الزرنيخ المعادن فى خواصه الطبيعية

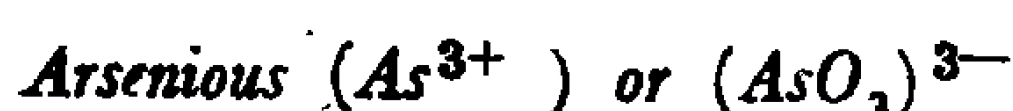
ولكن نظراً للخواص الحمضية لأكاسيده فإنه يمكن وضعه مع مجموعة اللافلزات ولذا يمكن اعتباره عنصر مترَدد . يتفاعل الزرنيخ مع حمض النتريك ليكون حمض الزرنيخيك الذائب H_3AsO_4 .

ويوجد سلسلتان من أملاح الزرنيخ هما :

١ ــ أملاح الزرنيخوز (ثلاثى التكافؤ) : وهى مشتقة من ثالث أكسيد الزرنيخ As_2O_3 ومثال ذلك كلوريد الزرنيخوز $AsCl_3$ وزرنيخيت الصوديوم Na_3AsO_3 :

٢ ــ أملاح الزرنيخيك (خماسى التكافؤ) وهى مشتقة من خامس أكسيد الزرنيخ As_2O_3 ومثال ذلك كلوريد الزرنيخيك $AsCl_2$ وزرنيخات الصوديوم Na_3AsO_5 .

الزرنيخوز



Arsenious (As^{3+}) *or* $(AsO_3)^{3-}$

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الزرنيخوز المعطى لك (كلوريد الزرنيخوز مثلا) :

١ ــ كبريتيد الهيدروجين .

يتكون راسب أصفر من كبريتيد الزرنيخوز يذوب فى محلول هيدروكسيد الصوديوم وكبريتيد الأمونيوم الأصفر ولا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك .



$$2AsCl_2 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$$

٢ ــ محلول نترات الفضة :

يتكون راسب أصفر من زرنيخيت الفضة (من المحاليل المتعادلة) يذوب فى حمض النتريك وفى محلول النشادر .



$$Na_3AsO_3 + 3AgNO_3 = Ag_3\ AsO_3 + 3NaNO_3$$

٣ ــ مخلوط المغنيسيا :

لا يتكون راسب .

٤ ــ كبريتات النحاس :

يتكون راسب أخضر من زرنيخيت النحاس (من المحاليل المتعادلة) يذوب فى الأحماض وفى محلول النشادر .

٥ ــ محلول اليود :

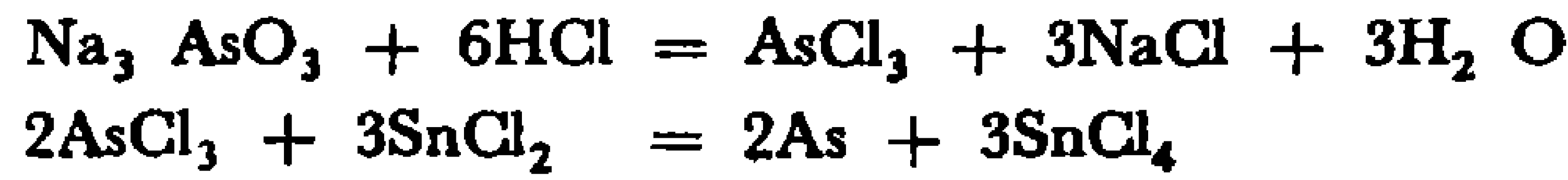
يزول اللون لاختزال اليود إلى يوديد الهيدروجين :



$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2HI$$

٦ ــ كشف انتدروف :

أضف قليلا من محلول الزرنيخيت إلى حوالى ٤ سم٣ من حمض الهيدروكلوريك المركز ثم أضف ١ سم٣ من محلول مركز من كلوريد القصديروز وسخن ببطء. لاحظ تلون المحلول باللون البنى القاتم ثم الأسود نتيجة لانفصال معدن الزرنيخ .



$$Na_3\ AsO_3 + 6HCl = AsCl_3 + 3NaCl + 3H_2\ O$$
$$2AsCl_3 + 3SnCl_2 = 2As + 3SnCl_4$$

الزرنيخيك

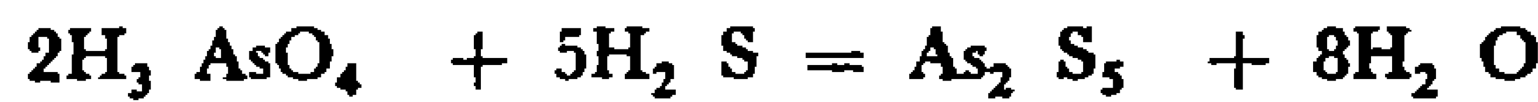


Arsenic (As^{5+}) *or* $(AsO_4)^{3-}$

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الزرنيخيك المعطى لك :

١ ــ كبريتيد الهيدروجين :

مع المحاليل الباردة لا يتكون راسب فى الحال ويكون الترسيب سريعاً من المحاليل الدافئة المحتوية على زيادة كبيرة من حمض الهيدروكلوريك ، ويذوب الراسب فى محلول هيدروكسيد الصوديوم ، وكربونات الأمونيوم ، ومحلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر وعديم اللون ولكنه لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المركز الساخن .



$$2H_3\ AsO_4 + 5H_2\ S = As_2\ S_5 + 8H_2\ O$$

٢ ــ محلول نترات الفضة :

يعطى مع المحاليل المتعادلة راسب بنى (كالشيكولاتة) من زرنيخات الفضة .

٣ ــ مخلوط المغنيسيا :

راسب أبيض من زرنيخات المغنسيوم والأمونيوم



$$Mg\ (NH_4)\ AsO_4\ 6H_2O$$

٤ — محلول موليبدات الأمونيوم :

محلول موليبدات الأمونيوم : راسب أصفر من زرنيخو موليبدات الأمونيوم بعد الغليان من المحاليل المحتوية على زيادة من حمض النتريك .

الأنتيمون

Antimony Sb

الأنتيمون معدن فضى رمادى اللون وهو يقع في المجموعة الخامسة من الجدول الدورى للعناصر مع كل من الفوسفور والزرنيخ والبزموت وهو فى خواصه أقرب إلى المعادن من الزرنيخ. لا يتأثر الأنتيمون بالأحماض المخففة (مثل الزرنيخ وإن كان يتفاعل مع حمض النتريك ليعطى ثالث أكسيد الأنتيمون غير الذائب (Sb_2O_3) . يذوب الأنتيمون فى الماء الملكى مكوناً ثالث كلوريد الأنتيمون الذائب $SbCl_3$. ويظهر هيدروكسيد الأنتيمون خواصاً مترددة حيث يذوب فى القواعد القوية مكوناً أيون الأنتيمونيت (SbO_3) . وتشبه أملاح الأنتيمون أملاح البزموت فى سهولة تحللها بالماء لتعطى أملاح الأنتيمون القاعدية مثل أوكسى كلوريد أنتيمون $SbOCl$:

ويوجد سلسلتان من أملاح الأنتيمون :

أملاح الأنتيمونوز مثل ثالث كلوريد الأنتيمون $SbCl_3$ يكون فيها الأنتيمون ثلاثى التكافؤ (وهو التكافؤ الشائع) :

أملاح الأنتيمونيك مثل خامس كلوريد الأنتيمون $SbCl_3$ يكون فيها الأنتيمون خماسى التكافؤ .

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الأنتيمون المعطى لك :

١ — كبريتيد الهيدروجين :

يتكون راسب برتقالى Sb_2S_3 (أنتيمونوز) أو برتقالى مائل إلى الحمرة Sb_2S_5 (أنتيمونيك) من المحاليل المحمضة ، يذوب فى محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر وفى حمض الهيدروكلوريك المركز الساخن ولا يذوب فى محلول كربونات الأمونيوم .



$$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$$

٢ — الماء :

عند إضافة محلول ملح الأنتيمون إلى الماء يتكون راسب أبيض من الملح القاعدى يذوب فى حمض الهيدروكلوريك وحمض الطرطريك (بعكس البزموت) :

٣ ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

يتكون راسب أبيض من أكسيد الأنتيمون يذوب فى الزيادة من الكاشف .

٤ ـ الخارصين :

أضف قليلا من محلول ملح الأنتيمون المحمض بحمض الهيدروكلوريك إلى قطعة من الخارصين واتركها جانباً . لاحظ تغطية قطعة الخارصين بطبقة سوداء من فلز الأنتيمون .



$$2SbCl_3 + 3Zn = 2Sb + 3ZnCl_2$$

وعند إذابة هذه الطبقة السوداء فى حمض النتريك المخفف الساخن وإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين فى المحلول الناتج بعد تخفيفه وتبريده يتكون راسب برتقالى من كبريتيد الأنتيمون .

٥ ـ محلول يوديد البوتاسيوم :

(أ) يتلون المحلول باللون الأصفر فى حالة أملاح الأنتيمونوز .

(ب) ينفصل اليود من المحلول المحمض بحمض الهيدروكلوريك فى حالة أملاح الأنتيمونيك ، (يمكن الكشف عن اليود بواسطة محلول النشا) .



$$SbCl_5 + 2KI = SbCl_3 + 2KCl + I_2$$

القصدير

Tin Sn

القصدير معدن لين لونه أبيض فضى وهو يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف مكوناً كلوريد القصديروز $SnCl_2$ (القصدير ثنائى التكافؤ) وفى الماء الملكى مكوناً كلوريد القصديريك $SnCl_4$ (القصدير رباعى التكافؤ) وكلا النوعين من أملاح القصدير معروف وإن كانت أملاح القصديروز كثيراً ما تتأكسد بالهواء الجوى إلى أملاح القصديريك . هيدروكسيدات القصدير (هيدروكسيد القصديروز وهيدروكسيد القصديريك) لها خواص مترددة حيث تتفاعل مع القواعد لتعطى أيون قصديريت $(SnO_2)^{2-}$ وأيون قصديرات $(SnO_3)^{2-}$ على الترتيب .

تجرى التجارب التالية على محلول ملح القصدير المعطى لك :

١ ـ كبريتيد الهيدروجين :

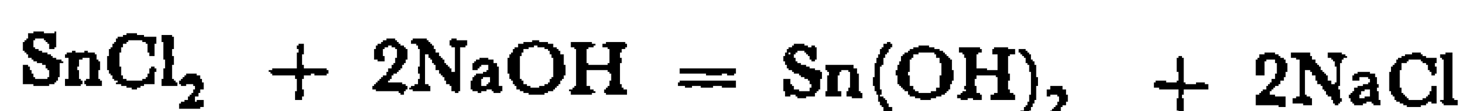
يكون راسب بنى (قصديروز) أو أصفر (قصديريك) من المحاليل الحمضية المخففة : يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المركز وفى محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر ولكنه لا يذوب فى محلول كربونات الأمونيوم .



$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2HCl$$

٢ ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

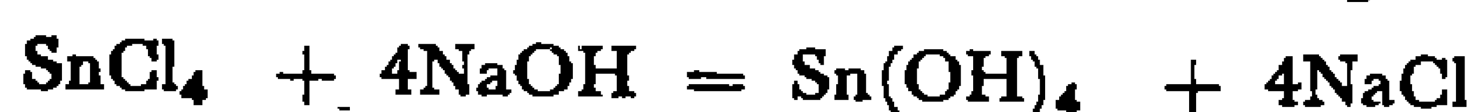
يتكون راسب أبيض من هيدروكسيد القصديروز أو هيدروكسيد القصديريك يذوب فى الزيادة من الكاشف مكوناً قصديريت الصوديوم أو قصديرات الصوديوم على الترتيب :



$$SnCl_2 + 2NaOH = Sn(OH)_2 + 2NaCl$$



$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2SnO_2 + 2H_2O$$



$$SnCl_4 + 4NaOH = Sn(OH)_4 + 4NaCl$$



$$Sn(OH)_4 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

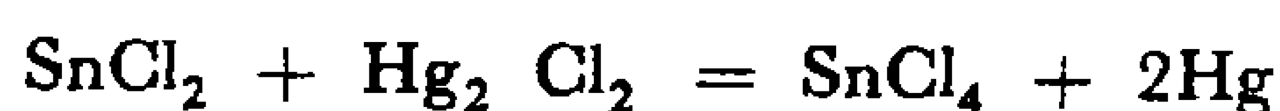
٣ ـ محلول كلوريد الزئبقيك :

للتمييز بين القصديروز والقصديريك :

(أ) مع أملاح القصديروز : يتكون راسب أبيض من كلوريد الزئبقوز يتحول بالتسخين إلى اللون الأسود نتيجة لاختزاله إلى معدن الزئبق .



$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$



$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 = SnCl_4 + 2Hg$$

(ب) مع أملاح القصديريك : لا يتكون راسب .

٤ ـ محلول نترات البزموت وهيدروكسيد الصوديوم :

راسب أسود من فلز البزموت مع أملاح القصديروز فقط (للتمييز بين القصديروز والقصديريك) .

٥ ـ الخارصين :

يتكون راسب إسفنجى من فلز القصدير على قطعة الخارصين (من المحلول المحمض) : يحدث الترسيب بمعدل أسرع فى حالة أملاح القصديروز .

المجموعة الثالثة

الحديد ـ الألومنيوم ـ الكروم

تحتوى هذه المجموعة على الكاتيونات التى ترسب على هيئة هيدروكسيد بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم فى وجود زيادة من كلوريد الأمونيوم وهى هيدروكسيد الحديديك ، وهيدروكسيد الألومنيوم ، وهيدروكسيد الكروم . ولابد من وجود زيادة من كلوريد الأمونيوم وذلك لمنع ترسيب هيدروكسيدات الفلزات الأخرى كالمنجنيز والخارصين والكوبلت والنيكل والمغنسيوم (انظر الباب الخامس) .

نظراً لصعوبة ترسيب هيدروكسيد الحديدوز فإنه من الأفضل أكسدته إلى حديديك قبل الكشف عن عناصر هذه المجموعة .

فيما يلى بعض خواص هذه العناصر والتفاعلات الهامة لأيوناتها .

الحديد

Iron Fe

الحديد معدن صلب ثقيل لونه أبيض فضى فى حالته النقية ولكنه يصدأ بسرعة فى الهواء الرطب . يذوب الحديد فى كل من حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريتيك مكوناً أملاح الحديدوز ويتصاعد الهيدروجين . أما مع النتريك فيتكون نترات الحديديك .

يعطى الحديد نوعين من الأملاح هما :

أملاح الحديدوز : يكون فيها الحديد ثنائى التكافؤ (أيون الحديدوز ذات لون أخضر باهت) ؛

أملاح الحديديك : يكون فيها الحديد ثلاثى التكافؤ (أيون الحديديك ذات لون أصفر بنى) ؛

محاليل مركبات الحديدوز سرعان ما تتأكسد بالهواء الجوى ؛

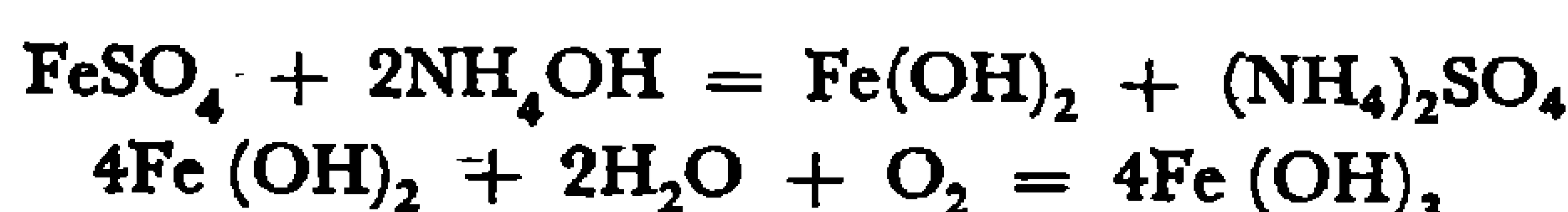
الحديدوز

Ferrous $(Fe^{2})^{+}$

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الحديدوز المعطى لك :

١ ـ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

(أ) تعطى أملاح الحديدوز النقية راسب أبيض من هيدروكسيد الحديدوز . ولكن نظراً لسهولة أكسدة أملاح الحديدوز فى الجو يكتسب الراسب لوناً مائلا للخضرة . ولا يذوب الراسب فى زيادة من الكاشف ولكن يذوب فى الأحماض : وعند تعرض الراسب للجو يتأكسد إلى أكسيد الحديديك (بنى اللون) .



$$FeSO_4 + 2NH_4OH = Fe(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$
$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$$

٢ ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

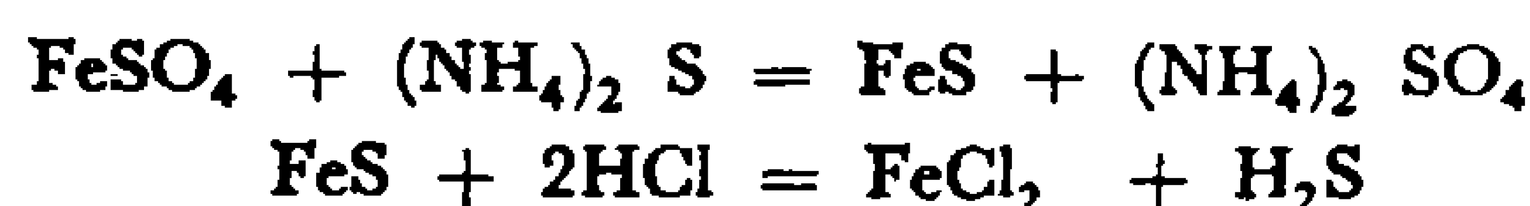
يتكون راسب من هيدروكسيد الحديدوز كما هو الحال فى حالة هيدروكسيد الأمونيوم لا يذوب فى الزيادة من الكاشف ولكن يذوب فى الأحماض :

٣ ـ كبريتيد الهيدروجين :

لا يتكون أى راسب من المحلول الحمضى وعند إضافة قليل من هيدروكسيد الأمونيوم إلى المحلول الناتج يتكون راسب أسود من كبريتيد الحديدوز .

٤ ـ محلول كبريتيد الأمونيوم :

يتكون راسب أسود من كبريتيد الحديدوز يذوب فى الأحماض مع تصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين :



$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4$$
$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

٥ ـ محلول حديدو سيانيد البوتاسيوم :

تعطى أملاح الحديدوز النقية (وفى جو خال من الأكسجين) راسب أبيض من حديدو

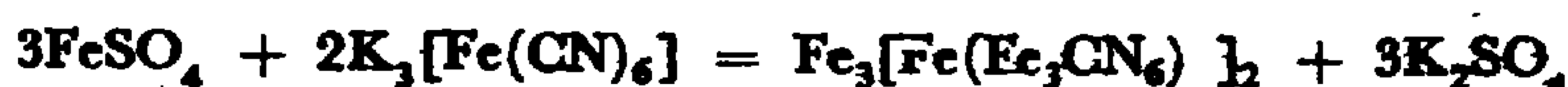
سيانيد الحديدوز $Fe_2[Fe(CN_2)]$. ولكن فى الظروف العادية يتلون الراسب باللون الأزرق الباهت نظراً للتأكسد الجزئى إلى حديد وسيانيد الحديديك (أزرق بروسيا)



$$2\,FeSO_4 + K_2[Fe(CN)_6] = Fe_2[Fe(CN)_6] + 2K_2\,SO_4$$

٦ – محلول حديدى سيانيد البوتاسيوم :

يتكون راسب أزرق قاتم من حديدى سيانيد الحدوز (أزرق ترنيل) من المحاليل المخففة (التمييز بين الحديدوز والحديديك) :



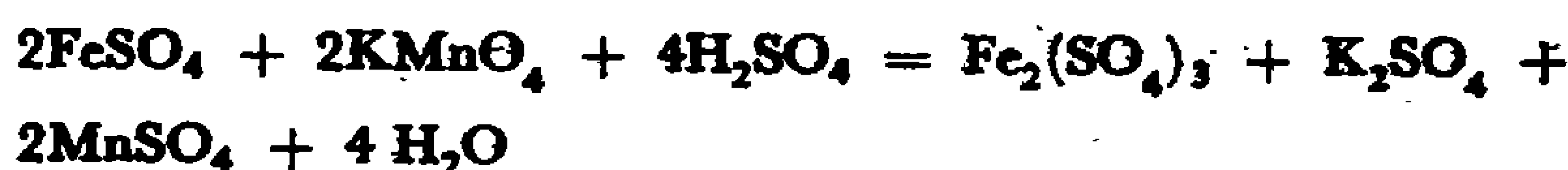
$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(Ec_3CN_6)]_2 + 3K_2SO_4$$

٧ – محلول ثيوسيانات الأمونيوم :

لا يحدث أى تغيير فى اللون مع أملاح الحديدوز النقية (للتمييز بين الحديدوز والحديديك) :

٨ – محلول برمنجنات البوتاسيوم :

أضف بضع قطرات من محلول برمنجنات البوتاسيوم إلى محلول الحديدوز المحمض بحمض الكبريتيك : لاحظ اختفاء لون البرمنجانات .



$$2FeSO_4 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 4\,H_2O$$

الحديديك

Ferric $(Fe)^{+3}$

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الحديديك المعطى لك :

١ – محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

يعطى راسب هلامى اللون من هيدروكسيد الحديديك لا يذوب فى زيادة من الكاشف ولكن يذوب فى الأحماض المعدنية :



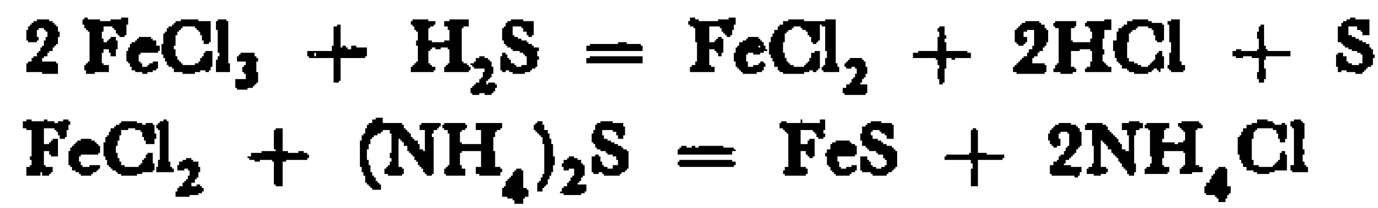
$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

٢ – محلول هيدروكسيد الصوديوم :

يتكون راسب بنى هلامى من هيدروكسيد الحديديك كما فى التجربة السابقة :

٣ – كبريتيد الهيدروجين :

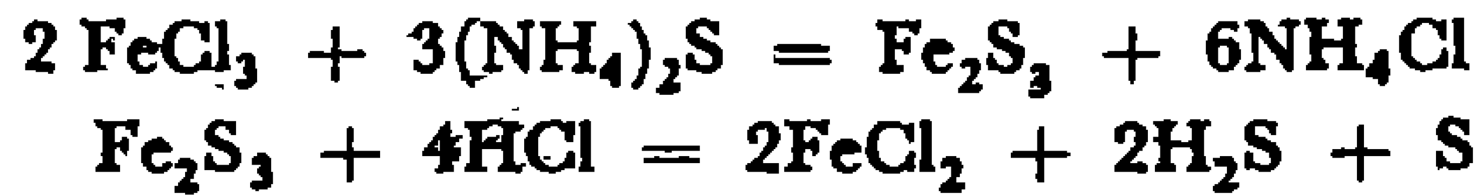
لا يتكون راسب من المحلول الحمضى بل يختزل ملح الحديديك إلى ملح الحديدوز مع انفصال الكبريت . أضف إلى المحلول الناتج بضع قطرات من هيدروكسيد الأمونيوم ولاحظ ترسيب كبريتيد الحديدوز (أسود اللون) .



$$2FeCl_3 + H_2S = FeCl_2 + 2HCl + S$$
$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS + 2NH_4Cl$$

٤ – محلول كبريتيد الأمونيوم :

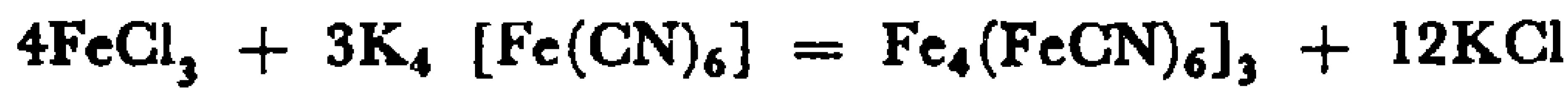
يتكون راسب أسود من كبريتيد الحديديك يذوب فى الأحماض المعدنية مكوناً كلوريد الحديدوز وينفصل الكبريت.



$$2FeCl_3 + 3(NH_4)_2S = Fe_2S_3 + 6NH_4Cl$$
$$Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + 2H_2S + S$$

٥ – محلول حديدو سيانيد البوتاسيوم :

يعطى مع المحاليل المتعادلة أو الحمضية الضعيفة راسب أزرق قاتم من حديدوسيانيد الحديديك (أزرق بروسيا) لا يذوب فى الهيدروكلوريك المخفف (للتمييز بين الحديدوز والحديديك) .



$$4FeCl_3 + 3K_4\ [Fe(CN)_6] = Fe_4(FeCN)_6]_3 + 12KCl$$

٦ – محلول حديدى سيانيد البوتاسيوم :

يتلون المحلول باللون البنى نتيجة لتكوين حديدى سيانيد الحديديك $Fe\ [Fe(CN)_6]$

٧ – محلول فوسفات الصوديوم :

راسب أبيض يميل إلى الاصفرار من فوسفات الحديديك يذوب فى حمض الخليك ولكن يذوب فى الأحماض المعدنية .



$$FeCl_3 + 2Na_2HPO_4 = FePO_4 + 3NaCl + NaH_2PO_4$$

٨ – محلول خلات الصوديوم :

تتكون خلات الحديديك ويتلون المحلول باللون الأحمر البنى . سخن المحلول لدرجة الغليان ولاحظ ترسيب خلات الحديديك القاعدية بنية اللون .



$$FeCl_3 + 3CH_3COONa = (CHCOO)_3Fe + 3NaCl$$

٩ ـ محلول ثيوسيانات الأمونيوم :

يتلون المحلول باللون الأحمر نتيجة لتكون أيون ثيوسيانات الحديديك (للتمييز بين الحديدوز والحديديك) .



$$FeCl_3 + NH_4SCN = [Fe(SCN)]Cl_2 + NH_4 Cl$$

١٠ ـ اختبار خرزة البوراكس :

أخضر باهت (فى اللهب المختزل) وأصفر باهت (فى اللهب المؤكسد) ؟

الألومنيوم

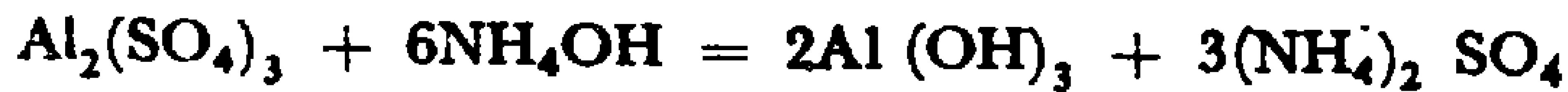
Aluminium Al

الألومنيوم معدن خفيف لين لونه أبيض غير قابل للصدأ . وهو يذوب بسهولة فى حمض الهيدركلوريك المخفف وكذا حمض الكبريتيك المخفف وهو لا يتأثر إلى حد ما بحمض النتريك وذلك لتكوين طبقة واقية من أكسيد الألومنيوم : والألومنيوم ثلاثى التكافؤ فى جميع مركباته ؛ وهو عنصر متردد حيث يكون أيون الألومنيات [AlO_2^-] مع القلويات القوية . يذوب الألومنيوم فى هيدروكسيد الصوديوم معطياً ألومينات الصوديوم ويتصاعد الهيدروجين ؛

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الألومنيوم المعطى لك

١ ـ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

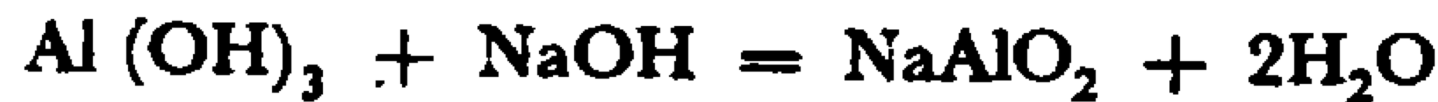
راسب أبيض هلامى من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب إلى حد ما فى زيادة من الكاشف .



$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 2Al(OH)_3 + 3(NH_4)_2 SO_4$$

٢ ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

راسب أبيض من هيدروكسيد الألومنيوم يذوب فى زيادة من الكاشف مكوناً ألومنيات الصوديوم :



$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$

٣ ـ محلول كبريتيد الأمونيوم :

راسب أبيض من هيدروكسيد الألومنيوم لأن كبريتيد الألومنيوم يتحلل بالماء إلى الهيدروكسيد :



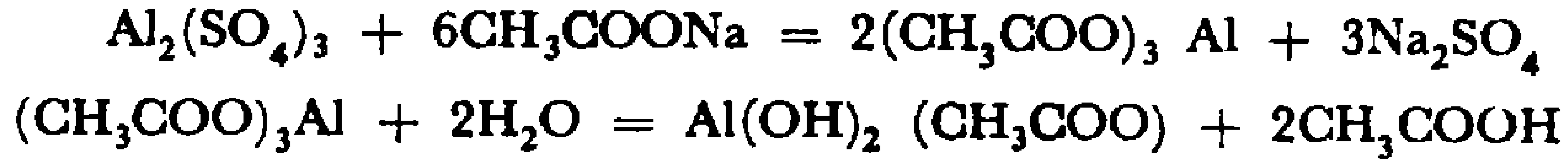
$$Al_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S = Al_2S_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$



$$Al_2S_3 + 6H_2O = {}_2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

٤ ــ محلول خلات الصوديوم :

لا يتكون راسب على البارد ، سخن المحلول مع زيادة من الكاشف ولاحظ ترسب خلات الألومنيوم القاعدية .



$$Al_2(SO_4)_3 + 6CH_3COONa = 2(CH_3COO)_3\ Al + 3Na_2SO_4$$
$$(CH_3COO)_3Al + 2H_2O = Al(OH)_2\ (CH_3COO) + 2CH_3COOH$$

٥ ــ محلول فوسفات الصوديوم :

راسب أبيض هلامى من فوسفات الألومنيوم لا يذوب فى حمض الخليك ولكن يذوب فى كل من الأحماض المعدنية والقلويات .

٦ ــ محلول كربونات الصوديوم :

راسب أبيض هلامى من هيدروكسيد الألومنيوم نتيجة لتحلل كربونات الألومنيوم بالماء . لاحظ أن الراسب يذوب فى زيادة من الكاشف .

الكروم

Chromium Cr

الكروم معدن صلب براق لونه رمادى ، يذوب فى الأحماض المخففة (حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريتيك) وهو كالألومنيوم لا يتأثر بحمض النتريك نظراً لتكوين طبقة واقية من أكسيد الكروم (Cr_2O_3) . والكروم قد يكون ثنائى التكافؤ أو ثلاثى التكافؤ (التكافؤ الشائع) أو (سداسى التكافؤ) : ولهيدروكسيد الكروم صفات مترددة فهو يذوب فى القواعد القوية مكوناً أيون الكروميت $(CrO)_2$ (ذات لون أخضر قاتم) .

أجرِ التجارب التالية على محلول ملح الكروم المعطى لك (كلوريد الكروميك مثلا) .

١ ــ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

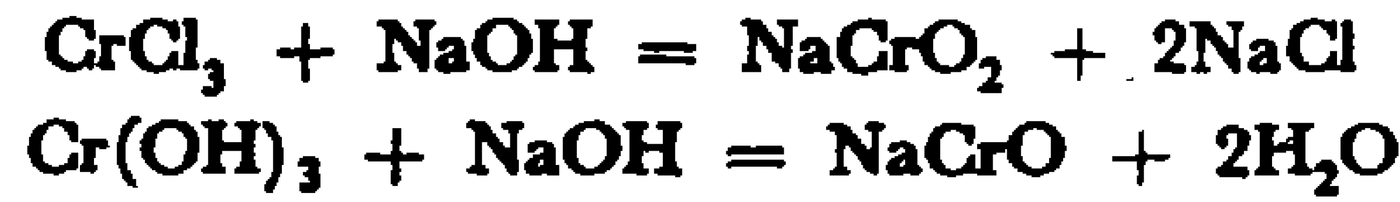
راسب أخضر يميل إلى الزرقة من هيدروكسيد الكروميك يذوب فى زيادة من الكاشف مكوناً محلولا يميل لونه إلى اللون البنفسجى . ولإتمام ترسيب هيدروكسيد الكروم يجب تجنب إضافة زيادة من الكاشف وغليان المحلول .



$$CrCl_3 + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 + 3NaCl$$

٢ ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

راسب أخضر من هيدروكسيد الكروميك يذوب فى زيادة من الكاشف ليكون محلولا أخضر نتيجة لتكون كروميت الصوديوم . سخن المحلول لدرجة الغليان ولاحظ ترسب هيدروكسيد الكروميك مرة أخرى .



$$CrCl_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2NaCl$$
$$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO + 2H_2O$$

أضف بضع قطرات من محلول فوق أكسيد الهيدروجين إلى المحلول الأخضر ولاحظ تغير اللون إلى الأصفر لتأكسد كروميت الصوديوم إلى كرومات الصوديوم .



$$2NaCraO_2 + 3H_2\ O + 2NaOH = 2Na_2\ CrO_4 + 4O_2\ O$$

٣ ـ محلول كبريتيد الأمونيوم :

يترسب هيدروكسيد الكروميك (راجع حالة الألومنيوم) .

٤ ـ محلول كربونات الصوديوم :

يترسب هيدروكسيد الكروميك (راجع حالة الألومنيوم) .

٥ ـ محلول خلات الصوديوم :

لا يتكون راسب حتى بعد الغليان .

٦ ـ محلول فوسفات الصوديوم :

راسب أصفر من فوسفات الكروميك يذوب فى الأحماض المعدنية .



$$CrCl_3 + 2Na_2\ HPO_4 = CrPO_4 + 3NaCl + NaH_2PO_4$$

٧ ـ فوق أكسيد الصوديوم الصلب :

يتلون المحلول باللون الأصفر لتأكسد ملح الكروم إلى كرومات الصوديوم .

٨ ـ اختبار خرزة البوراكس :

خرزة خضراء فى كل من اللهب المؤكسد والمختزل .

المجموعة الرابعة
الخارصين – المنجنيز – النيكل – الكوبلت

تحتوى هذه المجموعة على الكاتيونات التى تترسب على هيئة كبريتيدات فى الوسط القاعدى وهى كبريتيد الخارصين وكبريتيد المنجنيز وكبريتيد النيكل وكبريتيد الكوبلت . وهى تترسب بواسطة كاشف المجموعة وهو كلوريد الأمونيوم ثم هيدروكسيد الأمونيوم وكبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد الأمونيوم . ويضاف كلوريد الأمونيوم قبل إضافة هيدروكسيد الأمونيوم وذلك لمنع ترسيب هيدروكسيدات هذه الفلزات وكذا هيدروكسيد المغنسيوم (انظر الباب الخامس) .

وفيما يلى بعض خواص هذه العناصر والتفاعلات الهامة لأيوناتها .

الخارصين

Zinc Zn

الخارصين معدن لونه أبيض مائل إلى الزرقة وهو يتفاعل مع الأحماض المخففة . ويتصاعد الهيدروجين من حمض الهيدروكلوريك والكبريتيك بينما يعطى أكاسيد النتروجين مع حمض النتريك . والخارصين ثنائى التكافؤ فى جميع مركباته وأيون الخارصين $(Zn)^{2+}$ عديم اللون . والخارصين عنصر متردد حيث يذوب فى هيدروكسيد الصوديوم معطياً خارصينات الصوديوم Na_2ZnO_2 مع تصاعد غاز الهيدروجين .

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الخارصين المعطى لك (كبريتات الخارصين مثلا) :

١ – محلول كبريتيد الأمونيوم :

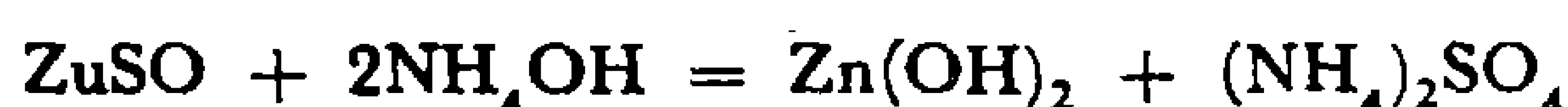
راسب أبيض من كبريتيد الخارصين ، يذوب فى الأحماض المعدنية .



$$Zn_2SO_4 + (NH_4)_2S = ZnS + (NH_4)_2SO_4$$

٢ – محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

راسب أبيض من هيدروكسيد الخارصين يذوب فى زيادة من الكاشف .



$$ZuSO + 2NH_4OH = Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

٣ ـ محلول كلوريد الأمونيوم / هيدروكسيد الأمونيوم :

أضف إلى المحلول ١ سم٣ من محلول كلوريد الأمونيوم ثم أضف هيدروكسيد الأمونيوم ، ولاحظ عدم تكون راسب لأن تركيز أيون الهيدروكسيد يكون قليلا إلى حد ما يكفى لترسيب هيدروكسيد الخارصين .

٤ ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

راسب أبيض هلامى من هيدروكسيد الخارصين يذوب فى زيادة من الكاشف مكوناً خارصينات الصوديوم .



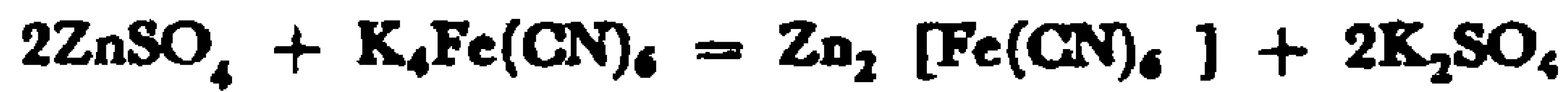
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

٥ ـ محلول فوسفات الصوديوم :

راسب أبيض من فوسفات الخارصين يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم وفى الأحماض المخففة .

٦ ـ محلول حديد وسيانيد البوتاسيوم :

راسب أبيض من حديد وسيانيد الخارصين يذوب فى زيادة من الكاشف .



$$2ZnSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Zn_2\,[Fe(CN)_6\,] + 2K_2SO_4$$

المنجنيز

Manganese Mn

المنجنيز معدن رمادى اللون يتفاعل مع الأحماض المخففة (مثل الخارصين) . والمنجنيز قد يكون ثنائى التكافؤ (أيون المنجنيز Mn^{2+} ذو اللون الأرجوانى الباهت) وهو التكافؤ الشائع أو قد يكون رباعى التكافؤ كما فى ثانى أكسيد المنجنيز MnO_2 أو سباعى التكافؤ كما فى أيون البرمنجنات MnO_4^{-} .

تجرى التجارب التالية على محلول ملح المنجنيز المعطى لك (كلوريد أو كبريتات المنجنيز مثلا) .

١ ـ محلول كبريتيد الأمونيوم :

راسب بنى باهت (لون اللحم) من كبريتيد المنجنيز يذوب فى الأحماض المخففة .

٢ ـ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

راسب أبيض خفيف من هيدروكسيد المنجنيز .



$$MnCl_2 + 2NH_4OH = Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

٣ ـ محلول كلوريد الأمونيوم / هيدروكسيد الأمونيوم :

لا يتكون راسب (راجع حالة الخارصين) .

٤ ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

راسب من هيدروكسيد المنجنيز الذى يتغير لونه إلى اللون البنى عند تعرضه للجو فترة من الزمن لتكون هيدروكسيد المنجنيك .



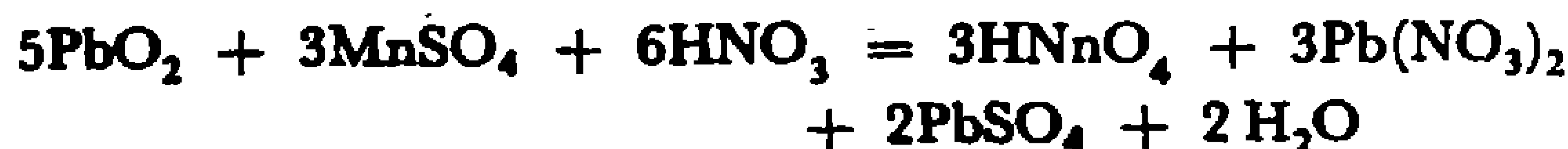
$$Mn(OH)_2 + O = MnO(OH)_2$$

٥ ـ محلول فوسفات الصوديوم :

راسب (فى لون اللحم) من فوسفات المنجنيز ولا يتكون الراسب إلا فى وجود كمية زائدة من هيدروكسيد الأمونيوم .

٦ ـ ثانى أكسيد الرصاص / حمض النتريك المركز :

عند غلى أملاح المنجنيز (ما عدا كلوريد المنجنيز) مع هذا الخليط ثم ترك المحلول فترة جانباً يتلون المحلول الرائق باللون البنفسجى نتيجة لتكون حمض البرمنجانيك .



$$5PbO_2 + 3MnSO_4 + 6HNO_3 = 3HNnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O$$

ولا يعطى هذا التفاعل نتيجة إيجابية فى وجود الكلوريدات نظراً لأن حمض البرمنجانيك يتحلل فى وجود الهيدروكلوريك .

٧ ـ اختبار خرزة البوراكس :

لا يظهر أى لون فى اللهب المختزل ولكن فى حالة اللهب المؤكسد تتلون الخرزة باللون البنفسجى وهى ساخنة واللون الأحمر وهى باردة .

النيكل

Nickel Ni

النيكل معدن لونه فضى وهو يتفاعل مع الأحماض المعدنية المخففة والنيكل ثنائى التكافؤ (أيون النيكل Ni^{+2}) ذات لون أخضر) .

تجرى التجارب التالية على محلول ملح النيكل المعطى لك (كلوريد أو كبريتات النيكل مثلا) :

١ ـ محلول كبريتيد الأمونيوم :

راسب أسود من كبريتيد النيكل من المحاليل المتعادلة لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف ولكنه يذوب فى حمض النتريك المركز الساخن وفى الماء الملكى وينفصل الكبريت .



$$NiCl_2 + (NH_4)_2S = NiS + 2NH_4Cl$$

٢ ـ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

راسب أخضر من الملح القاعدى يذوب فى زيادة من الكاشف .



$$NiCl_2 + NH_4OH = Ni(OH)Cl + NH_4Cl$$

٣ ـ محلول كلوريد الأمونيوم / هيدروكسيد الأمونيوم :

لا يتكون راسب (راجع حالة الخارصين) :

٤ ـ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

راسب أخضر من هيدروكسيد النيكل لا يذوب فى زيادة من الكاشف ولكن يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم مكوناً محلولا أزرق اللون .

٥ ـ ثنائى مثيل جليوكزيم :

راسب أحمر من ثنائى مثيل جليوكزيم النيكل فى وجود هيدروكسيد الأمونيوم .

الكوبلت

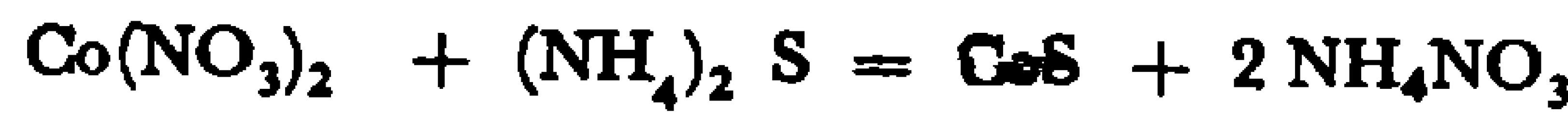
Cobalt Co

الكوبلت معدن صلب رمادى اللون يتفاعل مع الأحماض المخففة . والكوبلت ثنائى التكافؤ فى أغلب مركباته وأيون الكوبلتوز $(Co)^{2+}$ ذات لون أرجوانى فى حالتها المائية وأزرق فى حالتها اللامائية . وهناك قلة من مركبات الكوبلتيك $(Co)^{+3}$ ولكنها غير شائعة .

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الكوبلت المعطى لك (نترات الكوبلت مثلا) :

١ ــ محلول كبريتيد الأمونيوم :

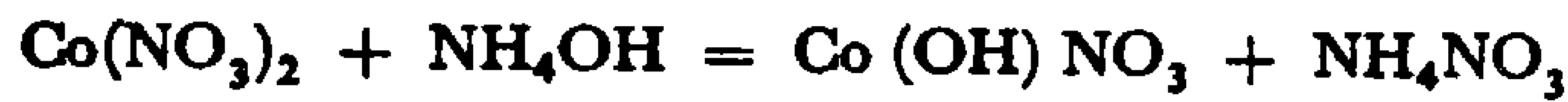
راسب أسود من كبريتيد الكوبلت (من المحاليل القلوية أو المتعادلة) لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف ولكن يذوب فى حمض النتريك المركز وفى الماء الملكى :



$$Co(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = CoS + 2NH_4NO_3$$

٢ ــ محلول هيدروكسيد الأمونيوم :

راسب أزرق من الملح القاعدى يذوب فى زيادة من الكاشف ويتحول المحلول النشادرى إلى اللون الأحمر عند تعرضه للجو أو عند إضافة فوق أكسيد الهيدروجين :



$$Co(NO_3)_2 + NH_4OH = Co(OH)NO_3 + NH_4NO_3$$

٣ ــ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

راسب أزرق من الملح القاعدى يتحول إلى اللون الوردى (هيدروكسيد الكوبلتوز) بإضافة زيادة من القلوى والتسخين . وعند إضافة عامل مؤكسد مثل فوق أكسيد الهيدروجين يتحول إلى اللون الأسود (هيدروكسيد الكوبلتيك) .

٤ ــ محلول نتريت البوتاسيوم :

أضف زيادة من محلول نتريت البوتاسيوم إلى محلول مركز من ملح الكوبلت المحمض بحمض الخليك فيتكون راسب أصفر من كوبلتى نتريت البوتاسيوم ، قد يلزم ترك المحلول فترة من الزمن مع الرج من آن لآخر ولا سيما مع المحاليل المخففة .

٥ ـ محلول ثيوسيانات الأمونيوم :

يتلون المحلول بلون أزرق وعند رج المحلول الناتج مع الكحول الأميلي تتلون طبقة الكحول باللون الأزرق .

٦ ـ اختبار خرزة البوراكس :

أزرق في اللهب المختزل والمؤكسد على السواء .

المجموعة الخامسة

الباريوم ـ الاسترانشيوم ـ الكالسيوم

تحتوي هذه المجموعة على الكاتيونات التي تترسب على هيئة كربونات في الوسط القاعدي وهي كربونات الباريوم وكربونات الاسترنشيوم وكربونات الكالسيوم . ويتكون كاشف المجموعة من كلوريد الأمونيوم ثم هيدروكسيد الأمونيوم وكربونات الأمونيوم . ويضاف كلوريد الأمونيوم لمنع ترسيب هيدروكسيد أو كربونات المغنسيوم .

وفلزات هذه المجموعة تعرف بالاقلاء الأرضية وتقع في المجموعة الثانية من الجدول الدوري للعناصر ولذا وهي متشابهة في الخواص والتفاعلات وهي معادن خفيفة فضية اللون ونشيطة . فهي تتفاعل مع الأحماض المخففة لتعطي الهيدروجين وأيونات ثنائية التكافؤ . وعناصر هذه المجموعة ثنائية التكافؤ في جميع مركباتها وأيوناتها عديمة اللون .

وعناصر هذه المجموعة تتأكسد بسرعة في الهواء الرطب ولذا يجب حفظها تحت الكيروسين أو أي زيت معدني آخر لحمايتها من الهواء الجوي .

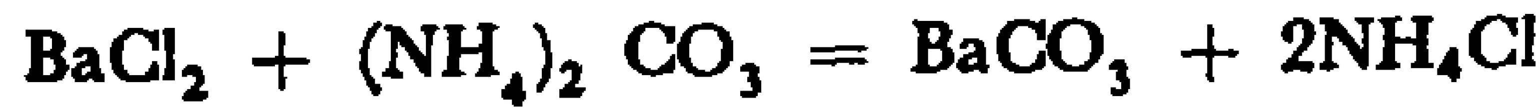
الباريوم

Barium Ba

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الباريوم المعطى لك (كلوريد الباريوم مثلا) :

١ ـ محلول كربونات الأمونيوم :

راسب أبيض من كربونات الباريوم يذوب في حمض الخليك وفي الأحماض المعدنية المخففة .



$$BaCl_2 + (NH_4)_2 CO_3 = BaCO_3 + 2NH_4Cl$$

٢ ــ محلول أكسالات الأمونيوم :

راسب أبيض من أكسالات الباريوم من المحاليل المركزة يذوب فى حمض الخليك المخفف الساخن (للتمييز بين الباريوم والكالسيوم) وفى الأحماض المعدنية :

٣ ــ حمض الكبريتيك المخفف :

راسب أبيض ثقيل من كبريتات الباريوم لايذوب فى الأحماض المعدنية .

٤ ــ محلول كبريتات الكالسيوم :

يتكون راسب أبيض فى الحال من كبريتات الباريوم حتى من المحاليل المخففة (للتمييز بين الباريوم والأسترانشيوم)



$$BaCl_2 + CaSO_4 = BaSO_4 + CaCl_2$$

٥ ــ محلول كرومات البوتاسيو :

راسب أصفر من كرومات الباريوم لا يذوب فى حمض الخليك (للتمييز بين الباريوم وكل من الأسترانشيوم والكالسيوم) ولكنه يذوب فى الأحماض المعدنية ه



$$BaCl_2 + K_2KrO_4 = BaCrO_4 + 2NCl$$

٦ ــ اختبار اللهب :

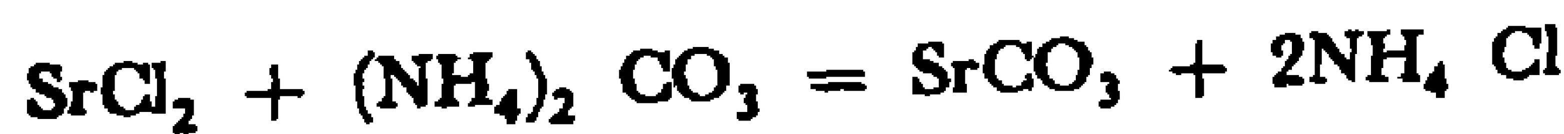
لون أخضر تفاحى (أخضر باهت) .

الاسترانشيوم
Strontium Sr

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الاسترانشيوم المعطى لك (كلوريد الأسترانشيوم مثلا) .

١ ــ محلول كربونات الأمونيوم :

راسب أبيض من كربونات الأسترانشيوم يذوب فى حمض الهيدروكلوريك :



$$SrCl_2 + (NH_4)_2 CO_3 = SrCO_3 + 2NH_4 Cl$$

٢ ـ حمض الكبريتيك المخفف :

راسب أبيض من كبريتات الأسترانشيوم لا يذوب فى محلول كبريتات الأمونيوم (للتمييز بين الاسترانشيوم والكالسيوم) .

٣ ـ محلول كبريتات الكالسيوم :

راسب أبيض من كبريتات الاسترانشيوم يتكون ببطء على البارد ويزداد الراسب بالغليان (للتمييز بين الأسترانشيوم والباريوم) .

٤ ـ محلول اكسالات الأمونيوم :

راسب أبيض من اكسالات الاسترانشيوم يذوب فى الأحماض المعدنية ولكنه قليل الذوبان فى حمض الخليك .

٥ ـ محلول كرومات البوتاسيوم :

راسب أصفر من كرومات الاسترانشيوم من المحاليل المركزة يذوب نسبيا حمض الخليك .

٦ ـ اختبار اللهب :

لون قرمزى .

الكالسيوم
Calcium Ca

تُجرى التجارب التالية على محلول ملح الكالسيوم المعطى لك (كلوريد الكالسيوم مثلا) :

١ ـ محلول كربونات الأمونيوم :

راسب أبيض من كربونات الكالسيوم يذوب فى حمض الخليك وفى الأحماض المعدنية .

٢ ـ حمض الكبريتيك المخفف :

راسب أبيض من كبريتات الكالسيوم من المحاليل المركزة يذوب فى محلول كبريتات الأمونيوم المركز .

٣ ـ محلول كبريتات الكالسيوم :

لا يتكون راسب (للتمييز بين الكالسيوم وكل من الأسترانشيوم والباريوم) :

٤ ـ محلول اكسالات الأمونيوم :

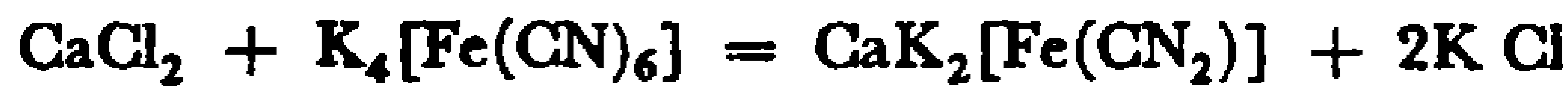
راسب أبيض من أكسالات الكالسيوم فى الحال من المحاليل المركزة ولا يذوب الراسب فى حمض الخليك ولكنه يذوب فى الأحماض المعدنية :

٥ ـ محلول كرومات البوتاسيوم :

لا يتكون راسب من المحاليل المخففة وإذا تكون راسب من المحاليل المركزة فإن الراسب يذوب فى حمض الخليك .

٦ ـ محلول حديد وسيانيد البوتاسيوم :

راسب أبيض من حديد وسيانيد الكالسيوم والبوتاسيوم ويكون التفاعل أكثر حساسية فى وجود كمية زائدة من كلوريد الأمونيوم .



$$CaCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] = CaK_2[Fe(CN_2)] + 2K\,Cl$$

٧ ـ اختبار اللهب :

لون أحمر طوبى .

المجموعة السادسة

الأمونيوم ـ المغنيسيوم ـ البوتاسيوم ـ الصوديوم

تتكون هذه المجموعة من الكاتيونات التى لم تترسب فى المجاميع السابقة وهى تحتوى على فلزات الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم وشق الأمونيوم . والمغنسيوم يشبه إلى حد كبير الأقلاء الأرضية (المجموعة الخامسة) ولكن رؤى وضعه فى المجموعة السادسة لتسهيل عملية التحليل . أما شق الأمونيوم فقد وضع فى هذه المجموعة نظراً لتشابه تفاعلات كل من الأمونيوم والبوتاسيوم . وليس لهذه المجموعة كاشف موحد كالمجموعات السابقة . ولكن يكشف عن أفرادها فراداً .

الصوديوم والبوتاسيوم معادن لينة ذات لون أبيض فضى : وهى نشطة جدا تتأكسد بسرعة فى

الهواء الرطب وتتفاعل بشدة مع الماء والأحماض معطية أيونات أحادية التكافؤ ويتصاعد الهيدروجين وتعرف هذه المعادن بالفلزات القلوية نظراً لأن هيدروكسيداتها قواعد قوية .

فلز المغنسيوم أقل نشاطاً من الصوديوم والبوتاسيوم فهو لا يتأكسد بسهولة فى الجو ويذوب بسهولة فى الأحماض المعدنية المخففة .

شق الأمونيوم يشبه البوتاسيوم فى كثير من النواحى وإن كان هيدروكسيد الأمونيوم قاعدة ضعيفة (على خلاف الفلزات القلوية) .

الأمونيوم


Ammonium NH_4^+

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الأمونيوم المعطى لك (كلوريد الأمونيوم مثلا) :

١ ــ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

سخن قليلا من الملح الصلب (أو محلول الملح) مع هيدروكسيد الصوديوم ولاحظ تصاعد غاز النشادر ذو الرائحة المميزة . ويمكن الكشف عن غاز النشادر بإحدى الطرق الآتية :

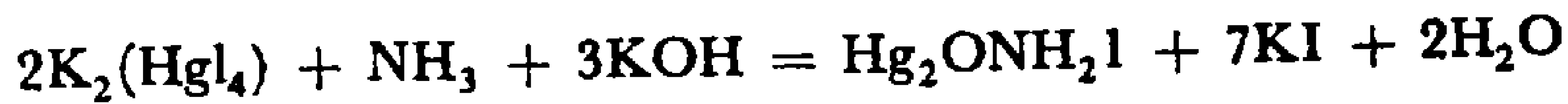
(أ) تكوين سحب بيضاء من كلوريد الأمونيوم عند تعريض ساق زجاجية مبللة بحمض الهيدروكلوريك المركز للغاز المتصاعد .

(ب) تغيير لون ورقة عباد الشمس الحمراء إلى الأزرق .

(حـ) تحويل ورقة ترشيح مبللة بمحلول نترات الزئبقوز إلى اللون الأسود .

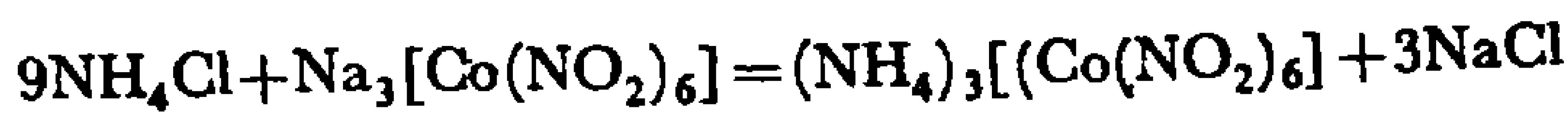
محلول نسلر :

راسب بنى أو لون بنى أو أصفر حسب تركيز النشادر فى المحلول ويمكن بواسطة هذا الاختبار الكشف عن آثار النشادر التى قد توجد فى ماء الشرب .


$$2K_2(HgI_4) + NH_3 + 3KOH = Hg_2ONH_2I + 7KI + 2H_2O$$

٣ ــ محلول كوبلتى نتريت الصوديوم :

راسب أصفر من كوبلتى نتريت الأمونيوم كما فى حالة البوتاسيوم .


$$9NH_4Cl + Na_3[Co(NO_2)_6] = (NH_4)_3[(Co(NO_2)_6] + 3NaCl$$

٤ ــ محلول مشبع من طرطرات الصوديوم الهيدروجينية :

راسب أبيض من طرطرات الأمونيوم الهيدروجينية . كما فى حالة البوتاسيوم إلا أن الراسب

فى هذه الحالة أكثر ذوباناً من راسب البوتاسيوم : ويمكن التمييز بينهم بتسخين الراسب مع محلول هيدروكسيد الصوديوم حيث يتصاعد النشادر فى حالة أملاح الأمونيوم .

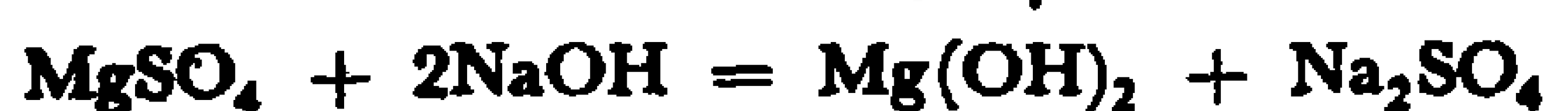
المغنسيوم

Magnesium Mg

تجرى التجارب التالية على محلول ملح المغنسيوم المعطى لك (كبريتات المغنسيوم مثلا) :

١ ــ محلول هيدروكسيد الصوديوم :

راسب أبيض من هيدروكسيد المغنسيوم لا يذوب فى زيادة من الكاشف ولكن يذوب فى محلول كلوريد الأمونيوم .



$$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

٢ ــ هيدروكسيد الأمونيوم :

راسب أبيض هلامى من هيدروكسيد المغنسيوم يذوب فى محلول كلوريد الأمونيوم :

٣ ــ محلول كربونات الصوديوم :

تعطى راسب أبيض من الكربونات القاعدية يذوب فى محلول كلوريد الأمونيوم :



$$5MgSO_4 + 5Na_2CO_3 + H_2O = 4MgCO_3Mg(OH)_2 + 5Na_2SO_4 + CO_2$$

٤ ــ محلول فوسفات الصوديوم :

يتكون راسب أبيض من فوسفات المغنسيوم والأمونيوم فى وجود كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم يذوب فى حمض الخليك وفى الأحماض المعدنية المخففة .



$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

البوتاسيوم

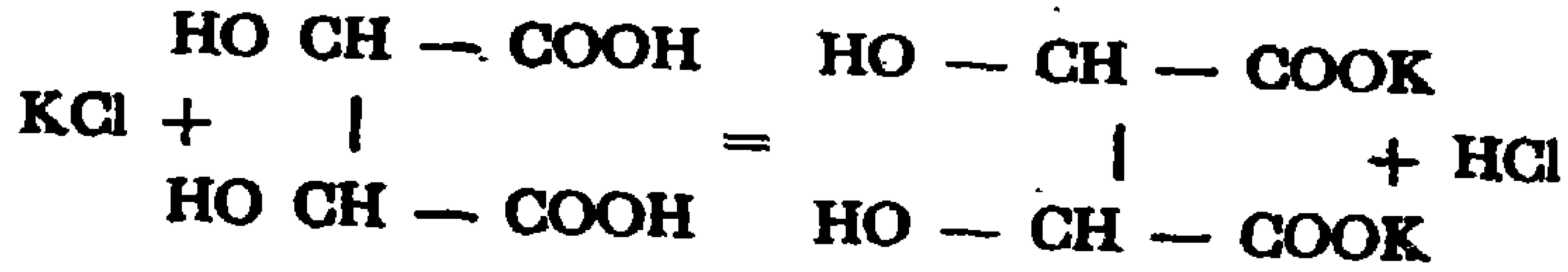
Potassium K

تجرى التجارب التالية على محلول ملح البوتاسيوم المعطى لك (كلوريد البوتاسيوم مثلا) :

١ ــ محلول حمض الطرطريك :

راسب أبيض متبلر من طرطرات البوتاسيوم الحمضية من المحاليل المركزة ويساعد

الرج الشديد أو حك الجدار الداخلي للأنبوبة على تكوين الراسب.

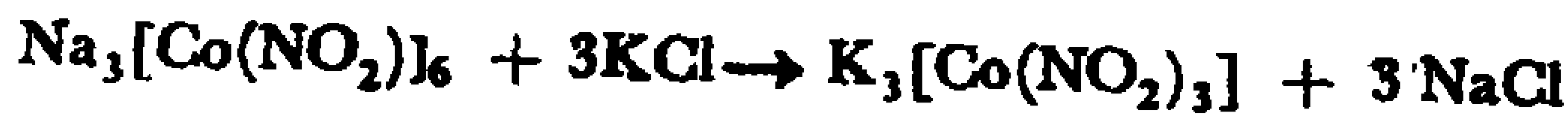


$$KCl + \begin{matrix} HO\ CH - COOH \\ | \\ HO\ CH - COOH \end{matrix} = \begin{matrix} HO - CH - COOK \\ | \\ HO - CH - COOK \end{matrix} + HCl$$

يجب مراعاة أن أملاح الأمونيوم تعطى نتائج مشابهة .

٢ ـ محلول كوبلتى نتريت الصوديوم :

راسب أبيض من كوبلتى نتريت البوتاسيوم لا يذوب فى حمض الخليك .



$$Na_3[Co(NO_2)]_6 + 3KCl \rightarrow K_3[Co(NO_2)_3] + 3\,NaCl$$

ويحضر محلول التفاعل بإضافة بضع بلورات من نتريت الصوديوم إلى محلول نترات الكوبلت المحمض بحمض الخليك مع الرج الشديد . ويجب مراعاة أن أملاح الأمونيوم تعطى نتائج مشابهة .

٣ ـ اختبار كارنوت :

يحضر مخلوط من نقطة محلول نترات البزموت المخفف ونقطتين أو ثلاث نقط من محلول ثيوكبريتات الصوديوم وحوالى ١٠ سم^{٣} من الكحول الأثيلى (إذا ظهر أى تعكير فى المحلول أضف نقطة من الماء بحذر) أضف هذا المخلوط إلى ملح البوتاسيوم المتعادل . لاحظ تكون راسب أصفر من ثيوكبريتات البزموت البوتاسيومى $K_3[Bi(S_2O_3)_3]$

٢ ـ اختبار اللهب :

لون بنفسجى .

الصوديوم

Sodium Na

تجرى التجارب التالية على محلول ملح الصوديوم المعطى لك (كلوريد الصوديوم مثلا) .

١ ـ محلول أنتيمونات البوتاسيوم ثنائى الهيدروجين :

راسب أبيض من أنتيمونات الصوديوم ثنائى الهيدروجين من المحاليل المتعادلة أو القلوية الضعيفة نظراً لتكوين راسب أبيض من حمض الأنتيمونيك من المحاليل الحامضية .


$$KH_2SbO_4 + NaCl = NaH_2SbO_4 + KCl$$


$$KH_2SbO_4 + HCl = H_3SbO_4 + KCl$$

٤ ـ اختبار الذهب :

لون أصفر ذهبي .

الجدول العام للكشف عن الشق القاعدى لملح بسيط :

تحضير محلول من الملح المراد الكشف عنه :

لإيجاد المذيب حاول إذابة قليل من الملح فى المذيبات التالية حسب الترتيب أولا على البارد ثم على الساخن .

١ ـ الماء .
٢ ـ حمض الهيدروكلوريك المخفف .
٣ ـ حمض الهيدروكلوريك المركز .
٤ ـ حمض النتريك المخفف .
٥ ـ حمض النتريك المركز .
٦ ـ الماء الملكى .

بعد تحديد المذيب المناسب يذاب قدر كاف من الملح فى كمية مناسبة من المذيب ويستخدم المحلول الناتج للكشف عن الشق القاعدى كما سيرد فيما بعد .

أما إذا كان الملح، لايذوب فى أى من المذيبات السابقة نسخن مقداراً من الملح الجاف مع كربونات الصوديوم فى وجود قليل من الماء ثم يعالج ويرشح . يذاب الراسب الناتج فى حمض النتريك المخفف ويستعمل المحلول الناتج للكشف عن الشق القاعدى .

ملاحظات :

١ ـ إذا ذاب الملح فى حمض الهيدروكلوريك المخفف البارد فهذا يعنى أن فلزات المجموعة الأولى (الفضة والرصاص والزئبقوز) غير موجودة .

٢ ـ عند استعمال حمض الهيدروكلوريك المخفف الساخن لإذابة الملح يجب تبريد المحلول للتأكد من وجود أو عدم وجود الرصاص لأن كلوريد الرصاص يذوب فى الماء الساخن ويترسب بالتبريد .

٣ ـ فى حالة ذوبان الملح فى حمض الهيدروكلوريك المركز يجب تبخير المحلول ثم تخفيفه

لأن بعض الكبريتيدات — مثل كبريتيد الكادميوم — لا تترسب فى الوسط الحمضى القوى : ومن الضرورى إجراء عملية التخفيف بواسطة حمض الهيدروكلوريك المخفف وذلك لأن بعض الفلزات مثل البزموت والأنتيمون تعطى راسب من الملح القاعدى عند التخفيف بالماء :

٤ — إذا ذاب الملح فى حمض النتريك أو الماء الملكى يجب تبخير المحلول إلى قرب الجفاف ثم إضافة حمض الهيدروكلوريك المركز والتبخير إلى حجم صغير وذلك للتخلص من النترات : وبعد ذلك يخفف المتبقى بحمض الهيدروكلوريك المخفف (لنفس الأسباب السابقة) . والهدف من هذه العملية هو التخلص من النترات (تتحول إلى كلوريدات) وذلك لأن وجود النترات قد يتسبب فى أكسدة كبريتيد الهيدروجين وترسيب الكبريت مما يعرقل ظهور لون الراسب المتكون بوضوح .

٥ — قد يؤدى إضافة حمض الهيدروكلوريك إلى ظهور عالق أبيض من الكبريت لا يذوب فى زيادة من الحمض حتى بعد الغليان . وهذا الراسب يرجع إلى وجود شق الثيوكبريتات . وللتخلص من هذا العالق يغلى المحلول مع بضع قصاصات من ورق الترشيح ثم يرشح المحلول ويستخدم الراشح للكشف عن الشق القاعدى .

طريقة الكشف عن الشق القاعدى :

يجرى الكشف عن كل مجموعة بواسطة كاشف المجموعة . ويجب الكشف عن المجاميع الست حسب الترتيب المذكور . وعند الكشف عن أى مجموعة يجب التأكد من استبعاد وجود أى من المجاميع التى تسبقها كما يجب اتباع التعليمات بدقة لضمان الحصول على نتائج صحيحة . وفى كثير من الحالات يمكن التعرف على الشق القاعدى من خواص الراسب المتكونة مع كاشف المجموعة (كاللون والذوبان وما إلى ذلك) وعلى الطالب أن يدون ملاحظاته واستنتاجه أولا بأول وأن يدعم الاستنتاجات بالتجارب التأكيدية اللازمة .

تتلخص طريقة الكشف فى الخطوات التالية .

١ — تسجيل الخواص الطبيعية :

كاللون والشكل البللورى والذوبان فى الماء وتأثير المحلول المائى على عباد الشمس .

٢ — الكشف عن الأمونيوم :

بالرغم من أن الأمونيوم يقع فى المجموعة السادسة طبقاً للتقسيم السابق إلا أنه من المستحسن الكشف عنها أولا لتبسيط طريقة الكشف .

أضف قليلا من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى الملح الصلب ثم سخن ولاحظ تصاعد أبخرة النشادر التي يمكن تمييزها بسهولة في حالة وجود الأمونيوم . وللتأكد من وجود الأمونيوم يجب إجراء التجارب التأكدية اللازمة (صفحة ٨٣) .

٣ ــ تحضير محلول الملح :

يحضر محلول الملح كما ذكر سابقاً مع مراعاة الملاحظات السابقة .

٤ ــ المجموعة الأولى :

أضف حوالي ٢ سم٣ من حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى بضع سنتيمترات من محلول الملح إذا ظهر راسب أبيض لا يذوب في الزيادة من الحمض ــ دل ذلك على وجود أحد فلزات المجموعة الأولى (الفضة ــ الرصاص ــ الزئبقوز) . ويمكن التفرقة بينهم كما يلي :

المشاهدة	الاستنتاج	التجارب التأكيدية
راسب أبيض يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم ويتحول الراسب إلى اللون البنفسجي عند تعريضه للضوء .	الفضة	صفحة ٥٢
راسب أبيض يتحول إلى الأسود بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم.	الزئبقوز	صفحة ٥٥
راسب أبيض يذوب في الماء الساخن ويترسب بالتبريد .	الرصاص	صفحة ٥٤

٥ ــ المجموعة الثانية :

إذا لم يتكون راسب عند إضافة حمض الهيدروكلوريك مرر غاز كبريتيد الهيدروجين في نفس المحلول بعد تدفئته . إذا ظهر راسب دل ذلك على وجود أحد فلزات المجموعة الثانية . يرشح المحلول ويغسل الراسب المتخلف بمحلول كبريتيد الهيدروجين في الماء . لاحظ لون الراسب وقابلية ذوبانه في كل من الأحماض ومحلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر. يمكن الاستدلال على الفلز كما يلي .

المشاهدة	ذوبان الراسب	الاستنتاج	التجارب التأكدية
راسب أسود يذوب فى حمض النتريك المركز	لا يذوب فى محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر	نحاس أو رصاص[1]	صفحة ٥٧ أو ٥٤
راسب أصفر		كادميوم	صفحة ٥٩
راسب بنى مائل إلى السواد		بزموت	صفحة ٥٩
راسب أسود لا يذوب فى حمض النتريك المركز		زئبقيك	صفحة ٦٠
راسب أصفر لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المركز	يذوب فى محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر	زرنيخ	صفحة ٦١
راسب برتقالى يذوب فى حمض الهيدروكلوريك المركز		أنتيمون	صفحة ٦٤
راسب بنى مائل إلى الاصفرار		قصدير	صفحة ٦٥

٦ ــ المجموعة الثالثة :

إذا لم يتكون راسب مع كبريتيد الهيدروجين فى التجربة السابقة دل ذلك على أن الشق القاعدى ليس من فلزات المجموعة الثانية[2] .

أضف إلى جزء جديد من محلول الملح بضع قطرات من حمض النتريك المركز وسخن حتى الغليان لأكسدة الحديدوز – إن وجد – إلى حديديك وذلك لأن هيدروكسيد الحديدوز لا يترسب ترسيباً تاماً بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم . برد المحلول ثم أضف كمية زائدة من محلول كلوريد الأمونيوم ثم هيدروكسيد الأمونيوم نقطة نقطة حتى يصبح المحلول قلوياً (اكشف بواسطة عباد الشمس) أغلى المحلول فإذا ظهر راسب دل ذلك على وجود أحد فلزات المجموعة الثالثة[3] .

---

(١) أحياناً يصعب فصل الرصاص ضمن فلزات المجموعة الأولى وفى هذه الحالة يترسب على هيئة راسب أسود ضمن فلزات المجموعة الثانية وكثيراً ما يخالط بينه وبين النحاس ولذا يجب مراعاة ذلك .

(٢) فلزات المجموعة ٢ ا .

(٣) فلزات المجموعة ٢ ب .

المشاهدة	الاستنتاج	التجارب التأكيدية
راسب بنى مائل للاحمرار	حديديك	صفحة ٦٩
راسب أخضر	كروم	صفحة ٧٢
راسب أبيض هلامى	ألومنيوم	صفحة ٧١

٧ ــ المجموعة الرابعة :

إذا لم يتكون أى راسب فى المجموعة الثالثة مرر غاز كبريتيد الهيدروجين فى نفس المحلول فإذا تكون راسب دل ذلك على وجود أى فلزات المجموعة الرابعة[1] :

المشاهدة	الاستنتاج	التجارب التأكيدية
راسب أبيض	خارصين	صفحة ٧٤
راسب بنى باهت (لون اللحم)	منجنيز	صفحة ٧٥
راسب أسود	نيكل أو كوبلت	صفحة ٧٧ أو ٧٨

٨ ــ المجموعة الخامسة :

إذا لم يتكون راسب فى المجموعة الرابعة . خذ حوالى ٤ سم^3 من محلول الملح وأضف إليهم حوالى ٤ سم^3 من محلول كلوريد الأمونوم ثم أضف هيدروكسيد الأمونيوم قطرة قطرة حتى يصبح المحلول قلوياً . أضف بعد ذلك زيادة من محلول كربونات الأمونيوم وسخن . فإذا تكون راسب أبيض دل ذلك على وجود أحد فلزات المجموعة الخامسة (باريوم ــ أسترانشيوم أو كالسيوم) ويمكن التمييز بينهم بإضافة محلول كبريتات الكالسيوم إلى المحلول الأصلى[2].

---

(١) يجب إضافة زيادة من محلول كلوريد الأمونيوم قبل إضافة هيدروكسيد الأمونيوم وذلك لمنع ترسيب هيدروكسيدات فلزات المجموعات الرابعة والخامسة والمغنسيوم .

(٢) اكشف عن وجود الحديدوز فى جزء من المحلول الأصلى بأحدى الاختبارات الخاصة بالحديدوز « صفحة ٦٨ » .

المشاهدة	الاستنتاج	التجارب التأكدية
راسب أبيض فى الحال	باريوم	صفحة ٧٩
راسب أبيض بعد فترة من الوقت أو بالتسخين	أسترانشيوم	صفحة ٨٠
لا يتكون راسب :	كالسيوم	صفحة ٨١

٩ – المجموعة السادسة :

إذا لم يمكن حصر الشق القاعدى للملح فى المجموعات الخمس السابقة فيحتمل أن يكون إحدى عناصر المجموعة السادسة التى يمكن الكشف عنها كما يلى :

الأمونيوم :

ويجرى الكشف عنه قبل الكشف عن المجموعة الأولى كما ذكر سابقاً :

المغنسيوم :

أضف زيادة من محلول كلوريد الأمونيوم إلى محلول الملح ثم أضف هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصبح المحلول قلويا ثم أضف بعد ذلك محلول فوسفات الصوديوم فإذا ظهر راسب أبيض دل ذلك على وجود المغنسيوم (التجارب التأكيدية صفحة ٨٤) . إذا لم يحدث راسب مع فوسفات الصوديوم فإن الملح إما أن يكون بوتاسيوم أو صوديوم .

البوتاسيوم :

أضف إلى محلول الملح الأصلى قليلا من محلول كوبلتى نتريت الصوديوم فإذا تكون راسب أصفر دل ذلك على وجود البوتاسيوم (التجارب التأكيدية صفحة ٨٤) .
إذا لم يتكون راسب كان الملح صوديوم .

الصوديوم :

يجرى اختبار اللهب[١] .

(١) يعتمد التمييز بين هذه الفلزات على اختبار اللهب لحد كبير نظراً لتباين الألوان المميزة لكل منهم .

الكشف عن ملح بسيط مجهول :

تتلخص طريقة الكشف فى خطوتين :

الأولى :

الكشف عن الشق الحمضى كما ذكر فى الباب الثانى .

الثانية :

الكشف عن الشق القاعدى كما هو مشروح فى هذا الباب .

ومن ثم يمكن تحديد الملح المجهول بعد التعرف على شقيه ، فمثلا إذا أكدت التجارب أن الشق الحمضى للملح هو كلوريد والشق القاعدى هو صوديوم إذاً يمكن تسمية الملح المجهول كلوريد الصوديوم .

الباب الرابع

الكشف عن الشق الحمضى فى المحاليل والمخاليط

أولا : فى المحاليل

يعتمد الكشف على الشق الحمضى للأملاح البسيطة على تأثير الأحماض فى الملح الصلب نفسه حيث تنقسم الأملاح إلى ثلاثة مجاميع طبقاً لحساسيتها للأحماض كما ذكر من قبل فى الباب الأول :

أما فى حالة وجود الملح على هيئة محلول فإنه لا يمكن الاعتماد على التقسيم السابق ، وذلك لأن أغلب الأحماض لا تؤثر فى الملح إلا وهى مركزة هذا علاوة على أن تبخير المحلول للحصول على الملح الصلب قد يؤثر فى الشق الحمضى (بعض الشقوق الحمضية تتأثر بالتسخين كالبيكربونات والكبريتينات والنتريتات . . إلخ) :

ولذا وجب اتباع طريقة أخرى للكشف عن الشق الحمضى فى المحاليل، وهذه الطريقة تعتمد على ما يتكون من رواسب وألوان مميزة مع بعض الكواشف مثل نترات الفضة وكلوريد الباريوم .

جدول الكشف عن الشق الحمضى فى المحاليل

أضف بضع قطرات من محلول نترات الفضة إلى قليل من المحلول[1] سجل ما يحدث ولاحظ ذوبان الراسب المتكون فى حمض النتريك المخفف وفى حمض الخليك .

---

(١) يجب أن يكون المحلول متعادلا . فإذا كان المحلول حضياً يحضر محلول متعادل بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم قطرة قطرة حتى يصبح المحلول قلوياً (اكشف بواسطة عباد الشمس) ثم يغلى المحلول لطرد الزيادة من النشادر .

	المشاهدة	ذوبان الراسب	الاستنتاج [1]
١ –	راسب أبيض متجمع يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم ويتحول إلى راسب بنفسجى عند تعريضه للضوء .	لا يذوب فى حمض النتريك المخفف الساخن أو حمض الخليك	كلوريد
٢ –	راسب أصفر باهت يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم المركز .		بروميد
٣ –	راسب أصفر لا يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم المخفف أو المركز .		يوديد
٤ –	راسب أبيض يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم ويتحول بالغليان إلى فلز الفضة الأسود .	يذوب فى حمض النتريك ولكن لا يذوب فى حمض الخليك	كبريتيت
٥ –	راسب أبيض يتحول سريعاً إلى الأصفر فالبنى ثم الأسود وذلك لتكوين كبريتيد الفضة		ثيوكبريتات
٦ –	راسب أسود .		كبريتيد
٧ –	راسب أصفر يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم		فوسفات
٨ –	راسب بنى كالشيكولاتة يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم .		زرنيخات
٩ –	راسب أبيض يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم وفى الأحماض مع حدوث فوران وتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون ويتحول الراسب إلى اللون البنى بالتسخين .	يذوب فى حمض النتريك المخفف وفى حمض الخليك	كربونات
١٠ –	راسب أبيض بعد التسخين يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم ويحدث فوران مع الأحماض .		بيكربونات
١١ –	راسب أبيض يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم ويتحول إلى اللون البنى بالتسخين .		بورات
١٢ –	راسب أبيض (من المحاليل المركزة) [2] يذوب فى زيادة من الماء الساخن		نتريت

(١) يجب تدعيم الاستنتاج بالتجارب التأكيدية اللازمة (انظر الباب الثانى) .

(٢) يمكن تركيز المحلول بتبخيره إلى ثلث حجمه .

إذا لم يتكون راسب فإن الملح قد يكون نترات أو كبريتات[١] ويمكن التمييز بينهما بواسطة اختبار الحلقة السمراء ومحلول كلوريد الباريوم :

ثانياً : فى المخاليط

الكشف عن أكثر من شق حمضى واحد ليس بالأمر الصعب . ولا يوجد جدول عام لإجراء مثل هذا الكشف غير أنه من الممكن الاستعانة بالجدول التالى للكشف عن الشقوق الحمضية فى المخاليط[٢] .

ويجب ملاحظة أن بعض الشقوق الحمضية تتداخل معاً أو تخفى بعضها البعض وسوف تناقش بعض الحالات الشائعة فيما بعد) :

جدول الكشف عن الشق الحمضى فى المخاليط

تعتمد طريقة الكشف عن أكثر من شق حمضى واحد فى مخلوط على تفاعلات المحاليل ولهذا فإنه فى حالة وجود الخليط على هيئة محلول تجرى التجارب عليه مباشرة أما فى حالة وجود الخليط على هيئة مادة صلبة فيجب أولا تحضير محلول منه كما يلى :

تحضير محلول من المخلوط :

يحضر محلول المخلوط بغلى المادة الصلبة مع محلول مركز من كربونات الصوديوم حيث تترسب الفلزات على هيئة كربونات غير ذائبة بينما تظل الشقوق الحمضية فى المحلول على هيئة أملاح الصوديوم فمثلا :



$$MSO_4 + Na_2CO_3 = MCO_3 + Na_2SO_4$$

(حيث M ترمز إلى أى فلز)

يرشح المحلول بعد ذلك ويغلى الجزء الأكبر من الراشح مع قليل من حمض النتريك المخفف

(١) قد تعطى الكبريتات راسب أبيض مع محلول نترات الفضة إذا كان المحلول مركزاً

(٢) لقد روعى عند وضع جدول الكشف عن الشقوق الحمضية فى المخاليط استبعاد الشقوق غير الشائعة لتبسيط طرق الكشف .

وذلك للتخلص من الكربونات الزائدة . (أما الجزء الأصغر من الراشح فيحفظ به للكشف عن النترات بواسطة الحلقة السمراء حيث يتخلص من الكربونات الزائدة فى هذه الحالة بإضافة حمض الهيدروكلوريك) .

يقسم المحلول الناتج إلى خمسة أجزاء ويكشف على كل جزء على حدة[1] كما يلى :

١ ــ عادل الجزء الأول من المحلول بواسطة محلول النشادر ثم أضف محلول نترات الفضة ولاحظ ما يحدث .

المشاهدة	الاستنتاج
لا يتكون راسب	يحتمل وجود أحد أو جميع الشقوق الحمضية الآتية : نترات ــ بورات ــ كبريتات ــ كلورات ــ نتريت .
راسب أبيض	قد يدل على وجود كلوريد
راسب كريمى	« « « بروميد
راسب أصفر	« « « يوديد
راسب بنى (كالشيكولاتة)	« « « زرنيخات
راسب أبيض سريعاً ما يتحول إلى البنى ثم الأسود	« « « ثيوكبريتات

٢ ــ أضف زيادة من حمض النتريك المخفف ثم محلول نترات الفضة (إلى الجزء الثانى من المحلول) .

المشاهدة	الاستنتاج
راسب أبيض يذوب بسهولة فى محلول النشادر	كلوريد
راسب كريمى يذوب بقلة فى محلول النشادر	بروميد
راسب أصفر لايذوب فى محلول النشادر .	يوديد

٣ ــ أضف حمض الهيدروكلوريك ثم محلول كلوريد الباريوم (إلى الجزء الثالث) .

(١) من الضرورى مراعاة أن التجارب الخمس التالية مكملة لبعضها ولذا يجب إجراء كل التجارب قبل استنباط الاستنتاج النهائى وفى حالة تعارض بعض الشقوق الحمضية مع بعضها يجب الرجوع إلى الحالات الخاصة المذكورة فيما بعد .

الاستنتاج	المشاهدة
كبريتات	راسب أبيض

٤ ـ أضف محلول النشادر إلى الجزء الرابع من المحلول حتى يصبح قلوياً[1] ثم أضف محلول كلوريد الكالسيوم .

الاستنتاج	المشاهدة
فوسفات ـ بورات ـ زرنيخات	راسب أبيض يذوب فى حمض الخليك .

٥ ـ عادل الجزء الخامس من المحلول بواسطة محلول النشادر ثم أضف محلول كلوريد الحديديك المتعادل .

الاستنتاج	المشاهدة
فوسفات ـ زرنيخات	راسب أصفر باهت

أجرى اختبار الحلقة السمراء على الجزء المتبقى من المحلول الأصلى (الجزء الأصغر من الراشح) بعد إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف للتخلص من الكربونات الزائدة للكشف عن النترات .

بالرغم من أن التفاعلات السابقة تكفى للتعرف على الشقوق الحمضية فى الخاليط إلا أنه فى بعض الحالات قد تتداخل الشقوق الحمضية مع بعضها مما يصعب معه التمييز بينهم . وفيما يلى بعض الحالات الشائعة وطريقة الكشف فى كل حالة .

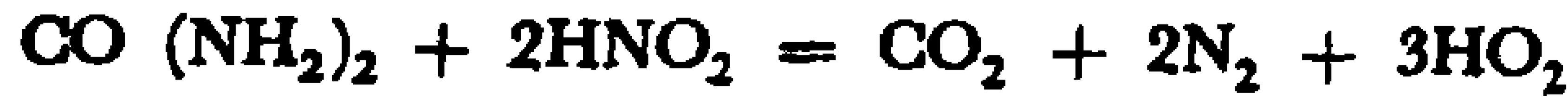
١ ـ النترات والنتريت :

النتريت : يمكن الكشف عن النتريت بسهولة بواسطة حمض الهيدروكلوريك حتى فى وجود زيادة من النترات .

أضف قليلا من حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى كمية من المخلوط الصلب ، فإذا تصاعدت أبخرة بنية على البارد (فوق أكسيد النتروجين) دل ذلك على وجود النتريت فى المخلوط .

(١) قد يتكون راسب هيدروكسيدات الفلزات التى لم يتم استبعادها بواسطة كربونات الصوديوم . رشح عند الضرورة وأهمل الراسب .

النترات : يجب التخلص من شق النتريت قبل الكشف عن النترات نظراً لتعارض الاختبارات المميزة لكل منهما . ويمكن التخلص من النتريت بواسطة غلي المحلول مع زيادة من اليوريا وحمض الكبريتيك المخفف .



$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 2N_2 + 3HO_2$$

وبعد التخلص من النتريت يكشف عن النترات بواسطة اختبار الحلقة السمراء

٢ ــ النترات والبروميدات :

عند وجود البروميد فى المخلوط فإنه يجب فصله قبل إجراء اختبار الحلقة السمراء . ويجرى فصل البروميد فى هذه الحالة بإضافة زيادة من محلول من كبريتات الفضة إلى محلول المخلوط حيث يرسب بروميد الفضة . رشح ثم اكشف عن النترات فى الراشح (اختبار الحلقة السمراء) .

٣ ــ الكربونات والكبريتيت :

عند معاملة خليط من الكربونات والكبريتيت بحمض مخفف مثل حمض الهيدروكلوريك المخفف فإنه يتصاعد خليط غازى من ثانى أكسيد الكربون وغاز ثانى أكسيد الكبريت . وعند إمرار خليط الغازات فى ماء الجير فإن كبريتيت الكالسيوم يرسب مع كربونات الكالسيوم (نظراً لأنه شحيح الذوبان كذلك) ولذا يجب إمرار خليط الغازات فى أنبوبة امتصاص تحتوى على محلول بيكرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المخفف ثم يمر الغاز الخارج من أنبوبة الامتصاص فى ماء الجير . وبهذه الطريقة يمكن فصل ثانى أكسيد الكبريت حيث يتحد مع بيكرومات البوتاسيوم (برتقالى اللون) مختزلا إياها إلى كبريتات الكروميك (خضراء اللون) .

٤ ــ الكبريتات والثيوكبريتات والكبريتيتات :

تعتمد طريقة فصل هذه الشقوق الثلاثة على قابلية ثيوكبريتات الباريوم للذوبان بخلاف كبريتيت الباريوم وكبريتات الباريوم .

أضف زيادة من محلول نترات الباريوم إلى المخلوط ثم رشح

أولا ــ الراشح : اكشف عن وجود الثيوكبريتات فى الراشح كما يلى :

(أ) عالج جزء من الراشح بحمض الهيدروكلوريك المخفف فإذا تصاعد غاز ثانى أكسيد الكبريت[1] مع تكوين راسب أبيض مائل الاصفرار دل ذلك على الثيوكبريتات .

---

(١) يخضر ورقة مبللة بمحلول بيكرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المخفف .

(ب) عالج جزء آخر من الراشح بمحلول نترات الفضة فإذا تكون راسب أبيض يتحول سريعاً إلى البني ثم الأسود دل ذلك على وجود الثيوكبريتات .

ثانياً – الراسب : قد يحتوى على كبريتيت الباريوم وكبريتات الباريوم ويمكن فصلها بواسطة حمض الهيدروكلوريك المخفف نظراً لذوبان كبريتيت الباريوم فى الحمض .

يغسل الراسب ثم يعالج بزيادة من حمض الهيدروكلوريك المخفف مع التسخين فإذا تصاعد غاز ثانى أكسيد الكبريت دل ذلك على وجود الكبريتيت أما الراسب المتخلف فإنه يدل على وجود الكبريتات .

٥ – الكبريتيد والكبريتيت والثيوكبريتات والكبريتات :

عند معاملة هذا الخليط بحمض الهيدروكلوريك المخفف يتصاعد خليط من غاز كبريتيد الهيدروجين (من الكبريتيد) وغاز ثانى أكسيد الكبريت (من الكبريتيت والثيوكبريتات) ولكن هذان الغازان يتفاعلان معاً وينفصل الكبريت : ولذا وجب فصل الكبريتيد أولا . ويمكن فصل الكبريتيد على هيئة كبريتيد الكادميوم غير الذائبة كما يلى :

رج محلول الخليط مع زيادة من كربونات الكادميوم ثم رشح .

أولا – الراسب : ويتكون من كبريتيد الكادميوم والزيادة من كربونات الكادميوم . ويعالج الراسب بزيادة من حمض الخليك المخفف للتخلص من الكربونات الزائدة فإذا تبقى راسب أصفر دل ذلك على وجود الكبريتيد .

ثانياً – الراشح : قد يحتوى على الكبريتيت والثيوكبريتات والكبريتات ويمكن فصلهم كما هو مبين فى الحالة السابقة (٤) .

٦ – الكلوريد والبروميد واليوديد :

يمكن الكشف عن اليوديد بسهولة (حتى فى وجود الكلوريد والبروميد) بواسطة أبخرة اليود البنفسجية التى تتصاعد عند معاملة الخليط بحمض الكبريتيك المركز وهذا بدوره سوف يعوق الكشف عن الكلوريد والبروميد . وبالمثل فى غياب اليوديد فإن البروميد سوف يعوق الكشف عن الكلوريد . ولذا وجب اتباع الطريقة التالية للكشف عن هذه الشقوق فى مخلوط منها :

١ – أضف زيادة من محلول كبريتات النحاس إلى محلول المخلوط المتعادل أو المحمض قليلا ثم شبع المحلول بثانى أكسيد الكبريت حيث يرسب يوديد النحاسوز .



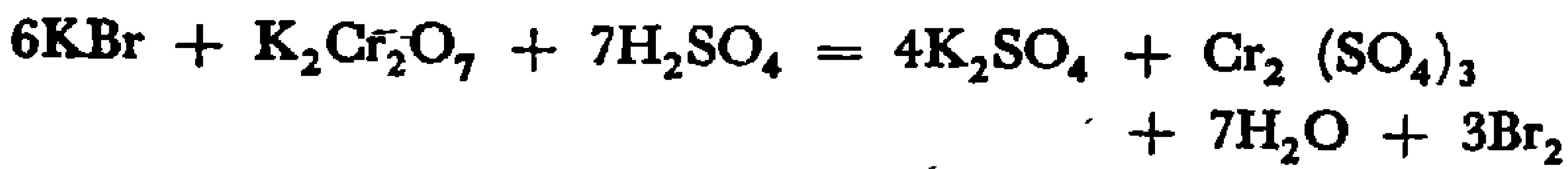
$$2KI + 2CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 = Cu_2I_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

ولابد من التأكد من وجود زيادة من كبريتات النحاس (يتلون المحلول باللون الأزرق) لإتمام فصل اليوديد . رشح . يمكن التأكد من وجود اليوديد بمعاملة الراسب بحمض الكبريتيك المركز .

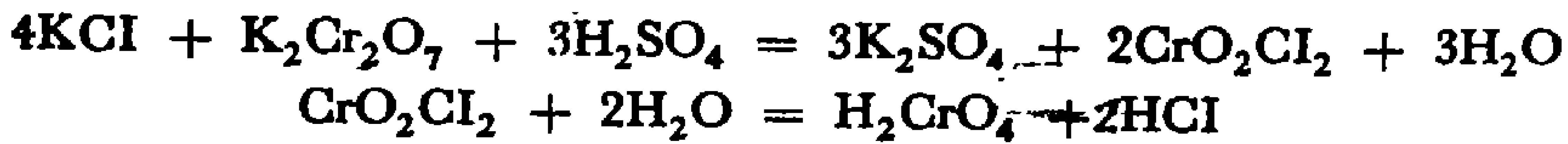
٢ – يعالج الراشح بزيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم حيث يرسب النحاس على هيئة أكسيد النحاس المائى أغلى المحلول ثم رشح وأهمل الراسب .

٣ – يبخر الراشح حتى الجفاف ثم تسحق المادة الصلبة المتخلفة جداً . يقطر المسحوق الناتج مع مسحوق بيكرومات البوتاسيوم وقليل من حمض الكبريتيك المركز فى معوجة تقطير وتمرر الأبخرة المتصاعدة فى الماء البارد .

فى حالة وجود البروميد فإنه يتأكسد إلى البروم الذى يتطاير ويذوب فى الماء أما الكلور فإنه يتحول إلى كلوريد الكروميل CrO_2Cl_2 على هيئة أبخرة حمراء تشبه البروم ولكنها تتحلل فى الماء إلى حمض كروميك H_2CrO_4



$$6KBr + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3Br_2$$



$$4KCl + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$$

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl$$

يقسم المحلول المائى الناتج إلى قسمين :

(أ) يرج القسم الأول مع قليل من الكلوروفوم (أو رابع كلوريد الكربون أو البنزول) حيث يستخلص المذيب العضوى البروم الذائب ويتلون باللون الأحمر الداكن دلالة على وجود البروميد .

(ب) أضف قليلا من فوق أكسيد الهيدروجين إلى الجزء الثانى ثم رج مع قليل من الأثير . فإذا تلونت طبقة الأثير باللون الأزرق دل ذلك على وجود الكرومات وهذا بدوره يدل على وجود الكلوريد فى المخلوط الأصلى .

الكشف عن سائل غير عضوى بسيط

إذا كان لديك سائل غير عضوى مجهول فقد يكون إما :

ماء نقى .

محلول حمض حر فى الماء .

محلول قاعدة فى الماء .

محلول ملح فى الماء .

ويمكن التمييز بينهم بدراسة الخواص الطبيعية والكيميائية للسائل . يجب ملاحظة الخواص

الطبيعية التالية لأهميها فى المساعدة على التعرف على السائل المجهول :

١ ــ اللون والرائحة :

كالنشادر وكبريتيد الهيدروجين وثانى أكسيد الكبريت وما إلى ذلك :

٢ ــ تأثير السائل على عباد الشمس الأحمر والأزرق :

٣ ــ تأثير الحرارة :

بخر جزء صغير من السائل فى جفنة على حمام مائى ولاحظ لون ورائحة الأبخرة المتصاعدة والمادة الصلبة المتخلفة إن وجدت .

أولا ــ إذا كان السائل ذو تأثير حمضى على عباد الشمس :

(يحمر عباد الشمس الأزرق) . فإن السائل يكون إما :

١ ــ محلول حمض حر .

٢ ــ محلول ملح حمضى مثل بيكبريتات الصوديوم أو كلوريد الأمونيوم أو كبريتات الألومنيوم وما إلى ذلك .

يمكن التمييز بينهما كما يلى :

(ا) التبخير :

إذا لم تتخلف مادة صلبة بعد التبخير كان السائل حمض حر أما إذا تخلفت مادة صلبة بعد التبخير كان السائل محلولا لملح حمضى .

(ب) كربونات الصوديوم :

إذا حدث فوران دل ذلك على أن السائل حمض حر ــ أما إذا لم يحدث فوران دل ذلك على أن السائل محلول ملح حمضى (فى بعض الأحيان تعطى محاليل الأملاح الحمضية هذا الاختبار) .

(حـ) فى كلتا الحالتين اكشف عن الشق الحمضى للحمض الحر أو الملح الحمضى كما هو موضح فى الجدول صفحة ٩٧ .

(د) اكشف عن الشق القاعدى للملح الحمضى كما فى حالة الأملاح الصلبة صفحة ٨٧ .

ثانياً — إذا كان السائل ذو تأثير قلوى على عباد الشمس :

(يزرق عباد الشمس الأحمر) فإنه يكون إما :

١ — محلول هيدروكسيد حر .

٢ — محلول قاعدى مثل كربونات الصوديوم أو كبريتيد الصوديوم وما إلى ذلك .

ويمكن التمييز بينهما بواسطة الإختبارات التالية .

(ا) محلول نترات الفضة :

راسب أسود مع الهيدروكسيدات[1] .

(ب) محلول كبريتات النحاس :

راسب أزرق مع الهيدروكسيدات فقط .

(ح) محلول كلوريد الزئبقيك :

راسب أبيض مع هيدروكسيد الأمونيوم أو راسب بنى مائل للاحمرار مع الهيدروكسيدات الأخرى .

(د) محلول كلوريد الحديديك :

راسب أحمر بنى مع الهيدروكسيدات فقط .

إذا دلت التجارب السابقة على أن السائل هو محلول هيدروكسيد فيمكن الكشف عن الشق القاعدى كما يلى :

(ا) أغلى جزء من السائل :

إذا تصاعد غاز النشادر كان السائل هيدروكسيد أمونيوم .

(ب) محلول مركز من كبريتات الكالسيوم :

إذا تكون راسب أبيض كان السائل محلول هيدروكسيد الباريوم .

(ح) محلول مركز من اكسالات الصوديوم :

إذا تكون راسب أبيض كان السائل محلول هيدروكسيد الكالسيوم .

---

(١) الكبريتيدات تعطى راسب أسود من كبريتيد الفضة .

(د) اختبار كارنوت :

إذا كان راسب أصفر كان السائل هيدروكسيد بوتاسيوم .

(هـ) اختبار اللهب :

ويجرى على المادة الصلبة المتبقية بعد تبخير جزء صغير من السائل ومن اللون الناتج مع اللهب غير المضىء يمكن الاستدلال على الفلز (انظر ص ١٩) .

أما إذا ثبت أن السائل عبارة عن محلول ملح قاعدى فيمكن الكشف عن شقة الحمضى كما هو موضح بالجدول ص ٩٣ .

أما شقة القاعدى فيكشف عنه كما فى حالة الأملاح الصلبة (صفحة ٨٧) :

ثالثاً — إذا كان السائل ذو تأثير متعادل على عباد الشمس :

(لا يتغير لون عباد الشمس الأحمر أو الأزرق) فقد يكون إما :

١ — ماء نقى .

٢ — محلول ملح متعادل مثل كلوريد الصوديوم أو كبريتات البوتاسيوم ويمكن التمييز بينهما بتبخير جزء صغير من السائل وملاحظة الأبخرة المتصاعدة .

فإذا لم تتصاعد أبخرة ذات لون أو رائحة مميزة ولم تتخلف مادة صلبة كان السائل ماء نقا .

أما إذا تخلفت مادة صلبة كان السائل محلولا لملح متعادل . وفى هذه الحالة اكشف عن الشق الحمضى للملح المتعادل باستعمال الجدول المبين فى صفحة ٩٣ ثم اكشف عن شقة القاعدة كما فى حالة الأملاح الصلبة (صفحة ٨٧) .

الباب الخامس

الكشف عن الشق القاعدى فى المخاليط

تناولنا فى الباب الثالث طريقة الكشف عن الشق القاعدى فى الأملاح البسيطة حيث قسمت الفلزات إلى ست مجموعات تحليلية . وتتوقف طريقة الكشف فى التحليل الكيفى على الفرق فى قابلية الفلزات لتكوين مشتقات غير ذائبة (رواسب) تحت الظروف المختلفة . ومن الضرورى فى هذه المرحلة دراسة بعض الأسس النظرية المستخدمة فى عمليات الفصل السابقة بالنسبة لأهميتها فى حالة المخاليط .

أولا : الأسس النظرية

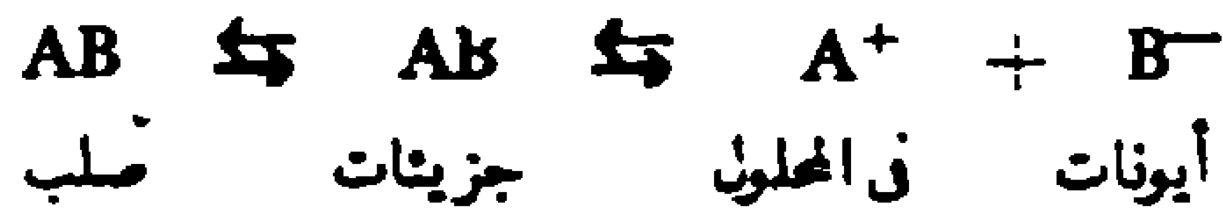
أهم الأسس النظرية المستخدمة فى عمليات فصل الفلزات هى قانون فعل للكتلة وحاصل الإذابة وتأثير الأيون المشترك .

المحلول المشبع :

يوصف المحلول بأنه مشبع عند حدوث اتزان بين المادة الذائبة فى المحلول وبين المادة الصلبة غير الذائبة . ويعتمد تركيز المحلول على درجة الحرارة .

حاصل الإذابة :

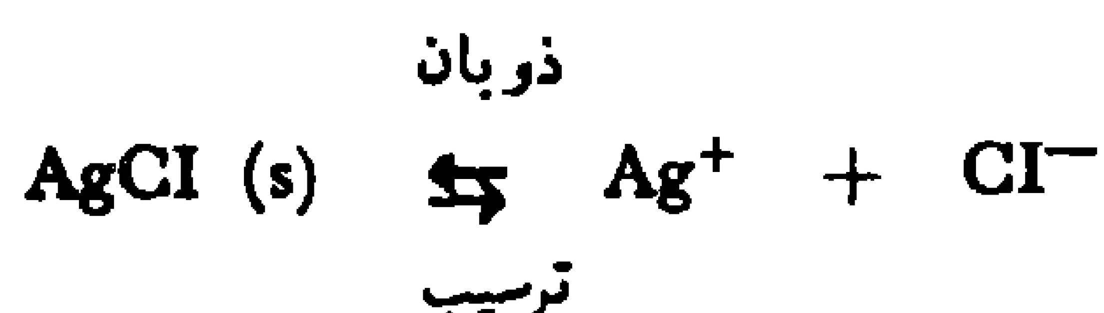
تتأين الأحماض والقواعد والأملاح فى محاليلها . وبتطبيق قانون فعل الكتلة على الإلكتروليتات ضعيفة التأين وحتى المواد التى يطلق عليها لفظ « عديمة الذوبان » فإنه يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة عليها فى محاليلها المخففة .



وحيث أن المحلول يكون عادة مخففاً جدا بالنسبة للمادة الذائبة فإن جميع الجزيئات الذائبة تتحول إلى أيونات .

فإذا كان لدينا محلول مشبع من كلوريد الفضة فى حالة اتزان مع بعض البللورات من

كلوريد الفضة كما يلى :



فإنه بتطبيق قانون فعل الكتلة .

$$\frac{[Ag^+]\ [Cl^-]}{[AgCl]} = K$$

حيث $[Ag^+]$ ، $[Cl^-]$ ، $[AgCl]$ تمثل الكتلة الفعالة (الكتلة الفعالة هى عدد الجرامات الجزيئية فى اللتر من المحلول) :

نظراً لأن تركيز كلوريد الفضة الصلب يظل ثابتاً فإن المعادلة تصبح

$$[Ag^+]\ [Cl^-] = Kc\ [AgCI] = Ksp$$

ويعرف الثابت Ksp بحاصل الإذابة .

وحاصل الإذابة ذو قيمة ثابتة لا يمكن تجاوزها إلا فى حالة المحاليل فوق المشبعة حيث لاتوجد بها حالة اتزان بين المحلول والمادة غير الذائبة .

فمثلا إذا بدأنا بمحلول غير مشبع من المادة AB فإنه يمكن زيادة حاصل الضرب $[A^+][B^-]$ بإذابة قدر آخر من نفس المادة (أو بإضافة مادة أخرى تحتوى على أيون مشترك) . ويستمر المحلول فى تقبل هذه الزيادة حتى تصل إلى القيمة المحددة لحاصل إذابة المادة AB فإذا تجاوزنا هذه القيمة تبدأ AB فى الترسيب على الفور .

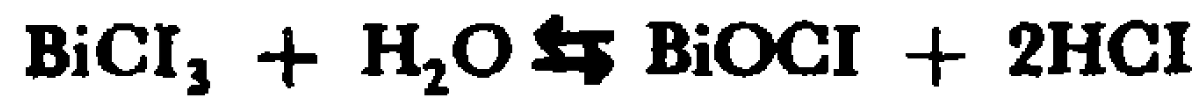
ولقاعدة حاصل الإذابة تطبيقات عديدة فى التحليل الكيفى . وفيما يلى حاصل الإذابة لبعض الأملاح الشائعة .

المركب		حاصل الإذابة
كلوريد الفضة	$[Ag^{+}]\ [C^{-}]$	$١,٥ \times ١٠^{-١٠}$
كلوريد الرصاص	$[Pb^{2+}]\ [Cl^{-}]^{2}$	$,٢٤ \times ١٠^{-٤}$
كلوريد الزئبقوز	$[Hg_2^{2+}]\ [Cl^{-}]^{2}$	$٣,٥ \times ١٠^{-١٨}$
كبريتيد الزئبقيك	$[Hg^{2+}]\ [S^{2-}]$	٤×١٠^{-٥٤}
كبريتيد الرصاص	$[Pb^{2+}]\ [S^{2-}]$	$٤,٢ \times ١٠^{-٢٨}$
كبريتيد النحاس	$[Cu^{2+}]\ [S^{2-}]$	$٥,- \times ١٠^{-٢٩}$
كبريتيد الكادميوم	$[Cd^{2+}]\ [S^{2-}]$	$١,٤ \times ١٠^{-٢٨}$
كبريتيد البزموت	$[Bi^{3+}]^{2}\ [S^{2-}]^{3}$	$١,٦ \times ١٠^{-٧٢}$
هيدروكسيد الألومنيوم	$[Al^{3+}]\ [OH^{-}]^{3}$	$٨,٥ \times ١٠^{-٢٣}$
هيدروكسيد الكروميك	$[Cr^{3+}]\ [OH^{-}]^{3}$	$٢,٩ \times ١٠^{-٢٩}$
هيدروكسيد الحديديك	$[Fe^{3+}]\ [OH^{-}]^{3}$	$٣,٨ \times ١٩^{-٣٨}$
كبريتيد المنجنيز	$[Mn^{2+}]\ [S^{2-}]$	$١,٤ \times ١٠^{-١٥}$
كبريتيد الخارصين	$[Zn^{2+}]\ [S^{2-}]$	$١,٢ \times ١٠^{-٢٣}$
كبريتيد الكوبلت	$[Co^{2+}]\ [S^{2-}]$	٣×١٠^{-٢٦}
كبريتيد النيكل	$[Ni^{2+}]\ [S^{2-}]$	$١,٤ \times ١٠^{-٢٤}$
كربونات الباريوم	$[Ba^{2+}]\ [CO_2^{2-}]$	$٨,١ \times ١٠^{-٩}$
كربونات الكالسيوم	$[Ca^{2+}]\ [CO_3^{2-}]$	$٤,٨ \times ١٠^{-٩}$
كربونات الأسترانشيوم	$[Sr^{2+}]\ [CO_3^{2-}]$	$١,٦ \times ١٠^{-٩}$
فوسفات المغنسيوم الأمونيوى	$[Mg^{2+}][NH_4^{+}][PO_4^{-3}]$	$٢,٥ \times ١٠^{-١٣}$
كبريتات الباريوم	$[Ba^{2+}]\ [SO_4^{2-}]$	$٩,٢ \times ١٠^{-١١}$
كرومات الباريوم	$[Ba^{2+}]\ [CrO_4^{2-}]$	$١,٦ \times ١٠^{-١٠}$
اكسالات الكالسيوم	$[Ca^{2+}]\ [C_2O_4^{2-}]$	$١,٦ \times ١٠^{-٩}$
كبريتات الأسترانشيوم	$[Sa^{2+}]\ [SO_4^{2-}]$	$٢,٨ \times ١٠^{-٧}$
كبريتات الكالسيوم	$[Ca^{2+}]\ [SO_4^{2-}]$	$٢,٣ \times ١٠^{-٤}$

المجموعة الأولى :

حمض الهيدروكلوريك حمض قوى يتأين فى المحاليل المخففة : فعند إضافة هذا الحمض إلى أى محلول يحتوى على أملاح الفضة والرصاص والزئبقوز تترسب كلوريدات هذه الفلزات نظراً لتجاوز حاصل الإذابة لها . أما كلوريدات الفلزات الأخرى فإنها تذوب بسهولة فيما عدا كلوريد الباريوم الذى قد يترسب فى حالة وجود تركيز عال من أيونات الباريوم . ومع هذا فإن كلوريد الباريوم يذوب بسهولة عند تخفيف المحلول .

وقد يعطى البزموت والأنتيمون راسب عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف وذلك نظراً لتحلل الكلوريد إلى الملح القاعدى (أوكسى كلوريد) غير الذائب :



$$BiCl_3 + H_2O \leftrightarrows BiOCl + 2HCl$$

وحيث أن هذا التفاعل عكسى فإن الأوكسى كلوريد يذوب بسهولة فى زيادة من حمض الهيدروكلوريك :

ويتكون راسب المجموعة الأولى من كلوريدات الرصاص والفضة والزئبقوز وتعتمد طريقة فصل هذه الكلوريدات على الحقائق التالية :

١ — كلوريد الرصاص يذوب فى الماء بالغليان بينما لا يذوب كل من كلوريد الفضة وكلوريد الزئبقوز . وبهذا يمكن استخلاص كلوريد الرصاص عند معاملة الراسب بالماء المغلى .

٢ — كلوريد الفضة يذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم نظراً لتكوين المتراكب $[Ag(NH_3)_2]Cl$ سهل الذوبان . أما كلوريد الزئبقوز فيتحول إلى راسب أسود عبارة عن خليط من أمينو كلوريد الزئبقيك $Hg(NH_2)Cl$ والزئبق المجزأ تجزيئاً دقيقاً الذى يمكن فصله من متراكب الفضة الذائب بالترشيح .

٣ — عند معاملة هذا الخليط الأسود بالماء الملكى فإنه يتحول إلى كلوريد الزئبقيك الذائب الذى يمكن الكشف عنه بواسطة كلوريد القصديروز .

المجموعة الثانية :

كبريتيد الهيدروجين شحيح الذوبان فى الماء ونظراً لأنه حمض ضعيف فإن درجة تأينه ضئيلة .



$$H_2S \leftrightarrows [HS^-] + [H^+]$$



$$[HS^-] \leftrightarrows [S^{--}] + [H^+]$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن :

$$\frac{[H^+]^2\ [S^{--}]}{[H_2S]} = \text{Constant} = \text{ثابت}$$

وهذا يعنى أنه فى المحاليل المائية لكبريتيد الهيدروجين توجد حالة اتزان بين الأيونات والجزيئات غير المتأينة ؛

وفى وجود حمض الهيدروكلوريك يزداد تركيز أيونات الهيدروجين مما يتسبب فى إنخفاض درجة تأين كبريتيد الهيدروجين وتبعاً لذلك يقل تركيز أيونات الكبريتيد فى المحلول للحفاظ على حالة الاتزان السابقة .

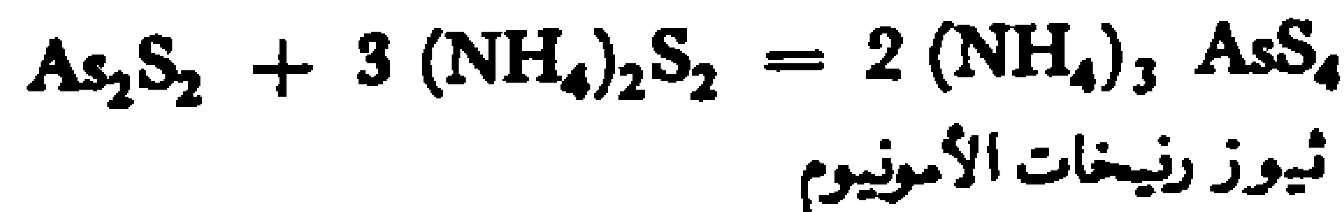
ومع هذا فإن هذا التركيز الضئيل من أيونات الكبريتيد يكفى لترسيب كبريتيدات المجموعة الثانية نظراً لصغر حاصل الإذابة لها ، وبهذه الطريقة يمكن فصل فلزات المجموعة الثانية على هيئة كبريتيدات بواسطة كبريتيد الهيدروجين فى وجود حمض الهيدروكلوريك المخفف . أما كبريتيدات فلزات المجموعة الرابعة (المنجنيز والخارصين والكوبلت والنيكل) فإن حاصل الإذابة لها أعلى بكثير من حاصل الإذابة لكبريتيدات المجموعة الثانية ، ولذا فإنه فى وجود حمض الهيدروكلوريك المخفف يصبح تركيز أيونات الكبريتيد غير كاف لترسيب كبريتيدات المجموعة الرابعة .

ويتكون راسب المجموعة الثانية من كبريتيدات كل من الزئبقيك والرصاص والبزموت والنحاس والكادميوم والزرنيخ والأنتيمون والقصدير وتنقسم هذه المجموعة فيما بينها إلى مجموعتين .

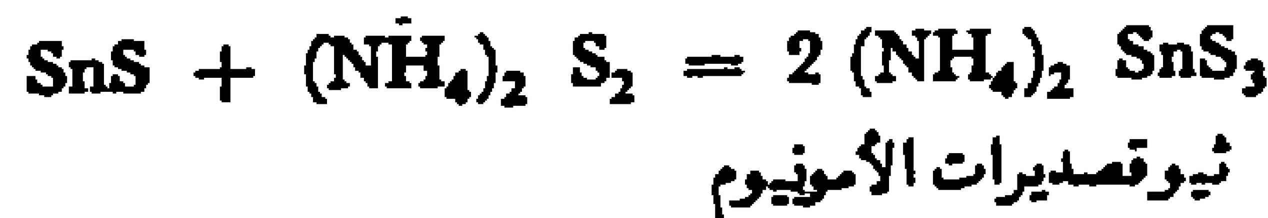
(أ) كبريتيدات الزئبقيك والرصاص[1] . والبزموت والنحاس والكادميوم .

(ب) كبريتيدات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير .

ويقع الاختلاف بينهما فى قابلية الكبريتيدات الثلاث الأخيرة للذوبان فى محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر حيث تتحول إلى أملاح الثيو الذائبة فمثلا :



$$As_2S_2 + 3\,(NH_4)_2S_2 = 2\,(NH_4)_3\ AsS_4$$
ثيوز رنيخات الأمونيوم



$$SnS + (NH_4)_2\ S_2 = 2\,(NH_4)_2\ SnS_3$$
ثيوقصديرات الأمونيوم

أما كبريتيدات الزئبقيك والرصاص والبزموت والنحاس والكادميوم فلا تتأثر . وعلى هذا يمكن فصل المجموعتين أ ، ب بمعاملة راسب المجموعة فلا تتأثر . وعلى هذا يمكن فصل المجموعتين أ ، ب بمعاملة راسب المجموعة الثانية بمحلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر ثم الترشيح .

(١) كثيراً ما يصعب فصل الرصاص فصلا تاماً فى المجموعة الأولى نظراً لأن كلوريد الرصاص يذوب إلى حد ما فى الماء وفى هذه الحالة يترسب على هيئة كبريتيد مع أفراد المجموعة الثانية .

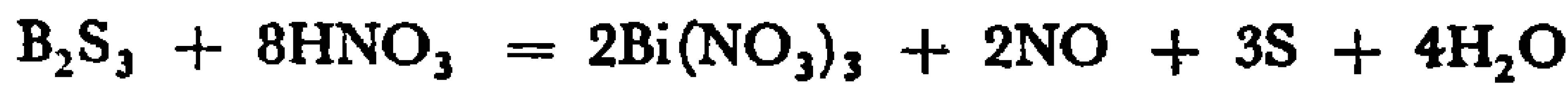
المجموعة ٢ أ :

يحتوى الراسب غير الذائب فى محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر على كبريتيدات الزئبقيك والرصاص والبزموت والنحاس والكادميوم . وتعتمد طريقة فصل هذه الكبريتيدات على الحقائق التالية :

١ — كبريتيد الزئبقيك لا يتأثر بحمض النتريك المخفف بينما تتحول باقى الكبريتيدات إلى نترات ذائبة .



$$3PbS + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

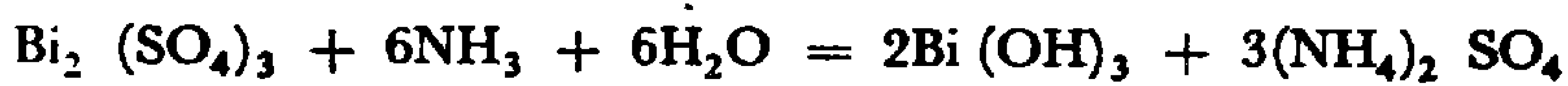


$$B_2S_3 + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

وعلى ذلك يمكن فصل كبريتيد الزئبقيك من النترات الذائبة بالترشيح .

٢ — يحتوى الراشح الناتج مع حمض النتريك على نترات الرصاص والبزموت والنحاس والكادميوم ويمكن فصل الرصاص على هيئة كبريتات الرصاص بواسطة حمض الكبريتيك المخفف وذلك لأن كبريتات كل من النحاس والبزموت والكادميوم تظل ذائبة فى المحلول ويساعد الكحول على إتمام ترسيب كبريتات الرصاص . كما يجب التبخير مع حمض الكبريتيك حتى تبدأ الأبخرة البيضاء فى التصاعد وذلك للتأكد من استبعاد كل من حمض النتريك وحمض الهيدروكلوريك لما لهما من تأثير فى إذابة كبريتات الرصاص المكونة .

٣ — عند إضافة هيدروكسيد الأمونيوم إلى الراشح (الناتج بعد فصل كبريتات الرصاص) يترسب البزموت على هيئة هيدروكسيد البزموت بينما يكون كل من النحاس والكادميوم أملاح متراكبة ذائبة .



$$Bi_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 6H_2O = 2Bi(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$



$$CuS_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

أزرق اللون



$$CdSO_4 + 4NH_3 = [Cn)NH_3)_4]SO_4$$

عديم اللون

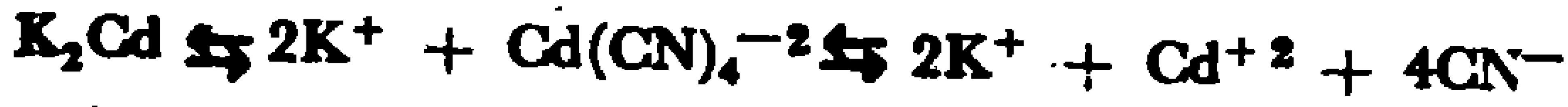
٤ — يمكن الكشف عن الكادميوم فى وجود النحاس . فعند إضافة محلول سيانيد البوتاسيوم إلى المحلول الأزرق[1] (الناتج بعد فصل هيدروكسيد البزموت) حتى يختفى اللون . يكون كل من النحاس والكادميوم سيانيدات متراكبة تتأين كما يلى :

---

(١) إذا كان المحلول الناتج عديم اللون (غياب النحاس) يمكن الكشف عن الكادميوم بواسطة كبريتيد الهيدروجين مباشرة .



$$KCu(CN)_2 \rightleftarrows 2K^+ + Cu(CN)^{-2}$$



$$K_2Cd \rightleftarrows 2K^+ + Cd(CN)_4^{-2} \rightleftarrows 2K^+ + Cd^{+2} + 4CN^-$$

وكما هو واضح من المعادلات فإن متراكب النحاس مركب ثابت وهذا يعنى أن عدد أيونات النحاس الحرة فى المحلول صغيرة جدا وعلى ذلك فإنه عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين فى المحلول فإن كمية أيونات النحاس لا تكفى لترسيب كبريتيد النحاس . أما متراكب الكادميوم فإنه أقل ثباتاً ولهذا فإن المحلول يحتوى على قدر مناسب من أيونات الكادميوم يسمح بترسيب كبريتيد الكادميوم عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين فى المحلول .

المجموعة ٢ ب :

قد يحتوى الراسب المتكونة عند تحميض محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر (الناتج بعد فصل المجموعة ٢ أ) على كبريتيدات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير . وتعتمد طريقة فصل هذه الكبريتيدات على الحقائق التالية :

١ ــ كبريتيد الزرنيخ لا يتأثر بحمض الهيدروكلوريك المركز بينما يذوب كل من كبريتيد الأنتيمون وكبريتيد القصدير مجو كلوريدات ذائبة .



$$Sb_2S_5 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S + 2S$$



$$SnS_2 + 4HCl = SnCl_2 + 2H_2S$$

وبذا يمكن فصل الزرنيخ .

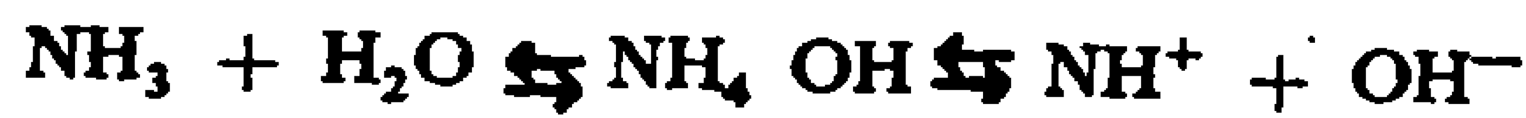
٢ ــ يمكن فصل الأنتيمون والقصدير بإحدى طريقتين كما يلى :

(أ) حمض الأكساليك يكون أيونات متراكبة مع كل من الأنتيمون والقصدير ولكن الأيونات الناتجة فى حالة الأنتيمون أقل ثباتاً وتتفكك وهذا يؤدى إلى إرتفاع تركيز أيونات الأنتيمون الحرة فى المحلول مما يسمح بترسيب كبريتيد الأنتيمون عند إضافة كبريتيد الهيدروجين .

(ب) عند إضافة قطعة من الخارصين إلى المخلوط يختزل كلوريد الأنتيمون إلى راسب أسود من فلز الأنتيمون أما كلوريد القصديريك فيختزل إلى كلوريد القصديروز الذائب .

المجموعة الثالثة :

تحتوى على محلول هيدروكسيد الأمونيوم وهو إلكتروليت ضعيف التأين يعطى قدراً صغيراً من أيونات الهيدروكسيد .



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH^+ + OH^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزان بين جزيئات هيدروكسيد الأمونيوم والأيونات فإن :

$$\frac{[NH4^{+}]\ [OH^{-}]}{[NH_4OH]} = \text{constant} = \text{ثابت}$$

وبالرغم من أن درجة التأين لهيدروكسيد الأمونيوم صغيرة إلا أن تركيز أيونات الهيدروكسيل فى المحلول يكفى لترسيب هيدروكسيدات فلزات المجموعة الثالثة والرابعة والخامسة وكذا هيدروكسيد المغنسيوم . ولذا وجب إضافة وفرة من محلول كلوريد الأمونيوم الذى يتسبب فى زيادة تركيز أيونات الأمونيوم مما يؤدى إلى خفض تركيز أيونات الهيدروكسيل فى المحلول بالقدر الذى يسمح بترسيب هيدروكسيدات المجموعة الثالثة فقط (الألومنيوم والكروم والحديد) نظراً لصغر قيمة حاصل الإذابة لهذه الهيدروكسيدات .

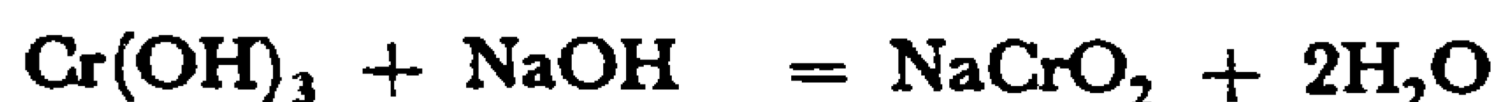
ويلاحظ أن هناك بعض الأملاح مثل فوسفات الأقلاء الأرضية (فلزات المجموعة الخامسة) التى لا تذوب فى الماء ولكن تذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف . وعلى ذلك فعند إضافة كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم تترسب هذه الأملاح بالإضافة إلى هيدروكسيدات الألومنيوم والكروم والحديد . ولهذا يجب الكشف عن الفوسفات قبل البدء فى فصل المجموعة الثالثة . ويمكن إجراء ذلك بواسطة موليبدات الأمونيوم . وفى حالة وجود الفوسفات تتبع طريقة خاصة لفصل المجموعة الثالثة كما هو موضح فيما بعد (المجموعة الثالثة فى وجود الفوسفات) .

ويتكون راسب المجموعة الثالثة من هيدروكسيد الألومنيوم والكروميك والحديديك وتعتمد طريقة فصل هذه الهيدروكسيدات على الحقائق التالية :

١ ــ نظراً للصفات المترددة لكل من هيدروكسيد الألومنيوم وهيدروكسيد الكروميك (على خلاف هيدروكسيد الحديديك) فهما يذوبان فى محلول هيدروكسيد الصوديوم لتكوين ألومينات الصوديوم وكروميت الصوديوم :



$$Al(OH)_3 + NaAIO_2 = NaAIO_2 + 2H_2O$$



$$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2H_2O$$

ولكن عند تسخين المحلول يتحلل كروميت الصوديوم ويترسب هيدروكسيد الكروميك مرة أخرى أما الألومنيوم فيتبقى فى المحلول على هيئة ألومينات الصوديوم الذائبة وبذا يمكن فصله .

٢ ــ عند معاملة هيدروكسيد الكروميك وهيدروكسيد الحديديك بفوق أكسيد الصوديوم (أو هيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين) يتأكسد هيدروكسيد الكروميك إلى كرومات الصوديوم الذائبة (ذات لون أصفر) .



$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4NaOH = 2Na_2\ CrO_4 + 8H_2O$$

وبذا يمكن فصل الكروم .

المجموعة الرابعة :

نظراً لارتفاع حاصل الإذابة لكبريتيدات فلزات هذه المجموعة فإنه لا يمكن ترسيبها فى الوسط الحمضى . ولكنها تترسب فى الوسط القاعدى بواسطة كبريتيد الأمونيوم (أو كبريتيد الهيدروجين فى وجود هيدروكسيد الأمونيوم) وكبريتيد الأمونيوم ، كباقى الأملاح ، يتأين لدرجة كبيرة وعلى هذا يزاد تركيز الخارصين والمنجنيز والكوبلت والنيكل فيتم ترسيبها .

قد تتسبب إضافة هيدروكسيد الأمونيوم فى ترسيب فلزات هذه المجموعة وكذا فلز المغنسيوم على هيئة هيدروكسيدات ولذا يجب إضافة محلول كلوريد الأمونيوم أولا قبل إضافة هيدروكسيد الأمونيوم للحد من تركيز أيونات الهيدروكسيل لدرجة لا تسمح بترسيب هذه الهيدروكسيدات ؛

وتعتمد طريقة فصل كبريتيدات الخارصين والمنجنيز والكوبلت والنيكل على الحقائق التالية :

١ — تختلف كبريتيدات كل من الخارصين والمنجنيز والكوبلت والنيكل فى قابليتها للذوبان فى حمض الهيدروكلوريك المخفف . فبينما تذوب كبريتيدات كل من الخارصين والمنجنيز فى الحمض بسهولة نجد أن كبريتيدات كل من الكوبلت والنيكل صعبة الذوبان ولذا يمكن فصلهم .

٢ — عند معاملة المحلول المحتوى على كلوريد كل من الخارصين والمنجنيز بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يترسب هيدروكسيد كل من الخارصين والمنجنيز . ولكن نظراً للخواص المترددة لفلز الخارصين والمنجنيز . (على خلاف المنجنيز) فإن هيدروكسيد الخارصين يذوب فى الزيادة من هيدروكسيد الصوديوم مكوناً خارصينات الصوديوم $Na_2Zn_2O_2$ وبذا يمكن فصل الخارصين .

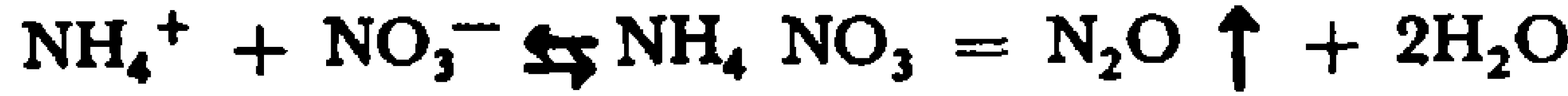
٣ — أما فيما يتعلق بالكوبلت والنيكل فيمكن الكشف عن كل منها باختبارات خاصة مميزة لا تتأثر بوجود العنصر الآخر مثل اختبار ثيوسيانات الكوبلت واختبار ثنائى مثيل الجليوكزيم للنيكل .

المجموعة الخامسة :

تترسب فلزات هذه المجموعة وهى الكالسيوم والأسترانشيوم والباريوم على هيئة كربونات بواسطة كربونات الأمونيوم فى وجود كل من كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم .

ويحتوى الراشح من المجموعة الرابعة على تركيز عال من أيونات الأمونيوم أعلى بكثير من الحد الضرورى لمنع ترسيب هيدروكسيد المغنسيوم . وهذا التركيز العالى من أيونات الأمونيوم يؤثر على كربونات الأمونيوم المضافة حيث يعمل على خفض تركيز أيونات الكربونات وهذا بدوره يؤدى إلى عدم إتمام ترسيب كربونات الكالسيوم والاسترانشيوم والباريوم . ولذا وجب التخلص من أملاح الأمونيوم أولا قبل البدء فى ترسيب المجموعة الخامسة وغالباً ما يتم ذلك بتبخير الراشح

من المجموعة الرابعة حتى الجفاف فى وجود حمض النتريك المركز الذى يساعد على التخلص من أملاح الأمونيوم نظراً لتكوين نترات الأمونيوم التى سرعان ما تتحلل كما يلى :



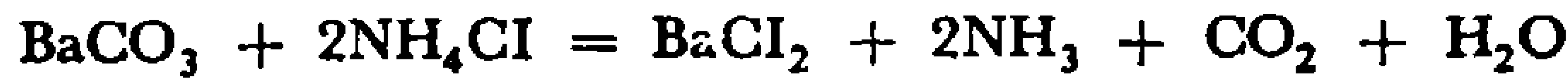
$$NH_4^+ + NO_3^- \rightleftarrows NH_4NO_3 = N_2O \uparrow + 2H_2O$$

تذاب المادة الصلبة المتخلفة عن عملية التبخر فى قليل من حمض الهيدروكلوريك المخفف ثم يضاف قليل من كلوريد الأمونيوم[1] ثم هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصبح المحلول قلويا وبعد ذلك تضاف وفرة من محلول كربونات الأمونيوم لترسيب المجموعة الخامسة .

هذا مع مراعاة أن الترسيب بواسطة كربونات الأمونيوم يتم من المحاليل الساخنة وذلك لضمان تكوين راسب حبيبى يسهل ترشيحه . ولكن يجب تفادى تسخين المحلول لدرجة الغليان حيث إن هذا يسبب فى تحلل الكاشف (كربونات الأمونيوم) وكذا إذابة قدر من الكربونات المترسبة :



$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$



$$BaCO_3 + 2NH_4Cl = BaCl_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

بعد فصل الكربونات تذاب فى حمض الخليك حيث تتكون الخلات المناظرة الذائبة .

تعتمد طريقة فصل هذه الفلزات الثلاثة على الحقائق التالية :

١ – يختلف حاصل الإذابة لكرومات هذه الفلزات الثلاثة كما يلى :

كرومات الكالسيوم $CaCrO_4$ حاصل الإذابة = ٢,٣ × ١٠

كرومات الاسترانشيوم $SrCrO_4$ حاصل الإذابة = ٣,٦ × ١٠

كرومات الباريوم $BaCrO_4$ حاصل الإذابة = ١,٦ × ١٠

ومن ذلك يتضح أن كرومات الباريوم تترسب أولا عند إضافة محلول كرومات البوتاسيوم إلى محلول خلات الفلزات الثلاثة . هذا مع ملاحظة أن حمض الخليك يعمل على الحد من تركيز أيونات الكرومات لدرجة لا تسمح بترسيب كرومات الاسترانشيوم أو كرومات الكالسيوم .



$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftarrows 2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

٢ – تعتمد طريقة فصل كل من الكالسيوم والاسترانشيوم على الاختلاف فى حاصل الإذابة لكبريتات كل منهما . فكبريتات الاسترانشيوم أقل ذوبانا من كبريتات الكالسيوم حتى إنه يمكن ترسيب كبريتات الاسترانشيوم بواسطة محلول من كبريتات الكالسيوم : ولذا يمكن فصل الاسترانشيوم تماماً على هيئة كبريتات بواسطة محلول كبريتات الأمونيوم . ومن المحتمل تكوين المراكب $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$ الذائب وهذا بدوره يساعد على بقاء كبريتات الكالسيوم ذائبة فى محلول :

---

(١) وذلك لمنع ترسيب المغنسيوم على هيئة هيدروكسيد أو على هيئة كربونات .

المجموعة السادسة :

تحتوى هذه المجموعة التى تعرف بالمجموعة القلوية على الفلزات التى لم يمكن ترسيبها على هيئة كلوريدات أو كبريتيدات أو هيدروكسيدات أو كربونات بواسطة كواشف المجموعات الخمس السابقة . وهذه الفلزات هى المغنسيوم والصوديوم والبوتاسيوم وشق الأمونيوم . وبالرغم من أن المغنسيوم يتبع الأقلاء الأرضية طبقاً للجدول الدورى للعناصر إلا أنه وضع فى هذه المجموعة لأنه يمكن ترسيبه على هيئة كربونات ضمن فلزات المجموعة الخامسة (بواسطة كربونات الأمونيوم فى وجود كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم) . أما الأمونيوم فقد وضع فى هذه المجموعة نظراً لتشابه مركبات الأمونيوم ومركبات الفلزات القلوية وبالأخص مركبات البوتاسيوم .

وكما ذكرنا من قبل فإنه لا يوجد كاشف لهذه المجموعة وإنما يجرى عن كل عنصر على حده .

ونظراً لإضافة أملاح الأمونيوم أثناء عمليات الكشف عن المجموعات السابقة فإنه يجب الرجوع إلى المخلوط الأصلى للكشف عن شق الأمونيوم ، ومن الأفضل إجراء عملية الكشف عن الأمونيوم على جزء من المخلوط قبل البدء فى الكشف عن المجموعة الأولى . وتعتمد طريقة الكشف عن الأمونيوم على سهولة تطاير غاز النشادر عند تسخين أملاح الأمونيوم مع القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم .

أما فيما يتعلق بباقى عناصر هذه المجموعة فيجرى الكشف عن كل منهم فى الراشح من المجموعة الخامسة بعد تركيزه .

وتعتمد طريقة الكشف عن المغنسيوم على ترسيبه على هيئة فوسفات الأمونيوم والمغنسيوم بواسطة فوسفات الصوديوم فى وجود كل من كلوريد الأمونيوم[1] وهيدروكسيد الأمونيوم .

عند الكشف عن الصوديوم والبوتاسيوم يجب التأكد من التخلص من أى آثار من الأمونيوم حيث أنها تعطى اختبار الكوبلتى نتريت مثل البوتاسيوم . يمكن التخلص من أملاح الأمونيوم بتبخير جزء من راشح المجموعة الخامسة إلى الجفاف فى وجود حمض النتريك المركز . هذا وتعتمد طريقة الكشف عن الصوديوم والبوتاسيوم أساساً على اختبار اللهب.

---

(١) لمنع ترسيب هيدروكسيد المغنيسيوم .

ثانياً : طريقة العمل

يحضر محلول من المخلوط باستخدام طريقة الإذابة الموضحة فى الباب الثالث مع مراعاة الملاحظات التى سبق ذكرها (صفحة ٥٠ ، ٨٦) ، وطريقة الكشف المتبعة هنا تعتمد إلى حد كبير على التفاعلات التى سبق دراستها فى الباب الثالث :

وهذه الطريقة تتلخص فى ترسيب عناصر كل مجموعة على حدة باستخدام الكاشف الخاص بكل منها حسب الترتيب كما ذكر سابقاً . وتعتمد طريقة فصل أفراد كل مجموعة على الخواص الطبيعية والكيميائية للراسب المتكون .

الكشف عن الأمونيوم : من الأفضل الكشف عن الأمونيوم قبل البدء فى الكشف عن المجموعة الأولى . ولهذا يسخن جزء من المخاوط مع محاول هيدروكسيد الصوديوم فى أنبوبة اختبار فإذا تصاعد غاز النشادر ذو الرائحة المميزة دل ذلك على وجود شق الأمونيوم فى المخاوط. يمرر غاز النشادر المتصاعد فى حمض الهيدروكلوريك المخفف ويستخدم المحلول الناتج (المتعادل) ولإجراء التجارب التأكيدية لشق الأمونيوم (أنظر صفحة ٨٣) .

المجموعة الأولى :

أضف حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى محاول المخلوط البارد . استمر فى إضافة حمض الهيدروكلوريك حتى يقف ظهور الراسب . فى حالة تكون راسب رشح . خذ جزء من الراشح وأضف إليه حمض الهيدروكلورياك للتأكد من إتمام عملية الترسيب .

الراسب	الراشح
قد يحتوى على كلوريد الرصاص وكلوريد الفضة وكلوريد الزئبق	يحتفظ به الكشف عن المجموعات الأخرى :

يغسل الراسب بالماء البارد ثم يغلى مع كمية زائدة من الماء ويرشح وهو ساخن

<table>
<tr><th>الراسب</th><th colspan="2">الراسب</th></tr>
<tr>
<td rowspan="3">قد يحتوى على كلوريد الرصاص
١ – برد جزء صغير من الراشح فإذا ظهر راسب أبيض متبلر دل ذلك على وجود الرصاص
٢ – أضيف حمض الكبريتيك المخفف إلى جزء آخر من الراشح يتكون راسب أبيض فى حالة الرصاص :
٣ – أضف محلول كرومات البوتاسيوم إلى جزء من الراشح يتكون راسب أصفر دلالة على وجود الرصاص .</td>
<td colspan="2">قد يحتوى على كلوريد الفضة وكلوريد الزئبق (فى حالة وجود الرصاص يجب غسل الراسب عدة مرات بالماء المغلى للتخلص من أى بقايا من كلوريد الرصاص) .
أضف هيدروكسيد الأمونيوم إلى الراسب بعد غسله وسخن ثم رشح</td>
</tr>
<tr><th>الراشح</th><th>الراسب</th></tr>
<tr>
<td>قد يحتوى على الفضة
١ – حمض جزء من الراشح بحمض النتريك المخفف فإذا تكون راسب أبيض متجمع يتحول إلى اللون البنفسجى عند تعريضه للضوء دل ذلك على وجود الفضة .
٢ – أضف محلول يوديد البوتاسيوم إلى جزء آخر من الراشح يتكون راسب أصفر دلالة على وجود الفضة .</td>
<td>راسب أسود فى حالة وجود الزئبق . يذاب الراسب فى الماء الملكى ثم يخفف بالماء . أضف محلول كلوريد القصديروز إلى جزء من المحلول . يتكون راسب أبيض يتحول إلى رمادى بإضافة زيادة من الكاشف دلالة على وجود الزئبق .</td>
</tr>
</table>

المجموعة الثانية :

اكشف عن وجود النترات فى جزء صغير من الراشح الناتج بعد ترسيب المجموعة الأولى (اختبار الحلقة السمراء ٣٨) . وفى حالة وجود النترات يجب التخلص منها (انظر صفحة ٨٦)

سخن الراشح[١] بعد تخفيفه ثم أمرر غاز كبريتيد الهيدروجين ببطء حتى يتشبع المحلول : لاحظ التغيرات فى لون المحلول والراسب المتكون . قد يتكون راسب أبيض من الكبريت ثم رشح . خفف الراشح بالماء ثم شبعه ثانية بغاز كبريتيد الهيدروجين للتأكد من إتمام عملية الترسيب . كرر هذه العملية حتى يتوقف ظهور راسب عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين وفى النهاية يغلى الراسب بمحلول كبريتيد الهيدروجين فى الماء .

الراسب	الراشح
قد يحتوى على كبريتيد الزئبقيك والرصاص والبزموت . والنحاس والكادميوم والزرنيخ والأنتيمون والقصدير .	يحفظ به للكشف عن المجموعات الأخرى .

عالج الراسب المحتوى على الكبريتيدات بمحلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر ، سخن برفق ثم رشح .

الراسب	الراشح
وقد يحتوى على كبريتيد الزئبق والرصاص والبزموت والنحاس والكادميوم . يعالج الراسب كما هو موضح تحت ٢أ .	قد يحتوى على الأملاح الكبريتية للزرنيخ والأنتيمون والقصدير . يعالج الراشح كما هو موضح تحت ٢ ب

المجموعة ٢ أ :

عالج الراسب المتخلف من تأثير كبريتيد الأمونيوم الأصفر بحمض النتريك المخفف (٢ ع) وسخن حتى يبدأ المحلول فى الغليان .

(١) من الأفضل أن يجرى الكشف عن المجموعة الثانية على جزء من الراشح وفى حالة التأكد من وجود المجموعة الثانية تعاد عملية الترسيب للراشح كله .

الراسب	الراشح
راسب أسود من كبريتيد الزئبق والكبريت : أذب الراسب فى الماء الملكى ثم رشح من الكبريت المتبقى اكشف عن الزئبق بواسطة كلوريد القصديروز يتكون راسب أبيض رمادى فى حالة وجود الزئبق	قد يحتوى على نترات الرصاص[1] والبزموت والنحاس والكادميوم . يؤخذ جزء صغير من الراشح ويضاف إليه حمض الكبريتيك المخفف والكحول الأثيلى فإذا تكون راسب أبيض دل ذلك على وجود الرصاص وفى هذه الحالة يفصل الرصاص بإضافة حمض الكبريتيك المخفف (٦ ع) إلى الراشح ويبخر حتى تبدأ أبخرة بيضاء فى التصاعد . يبرد المحلول ثم يخفف بالماء ويرشح .

<table>
<tr><th rowspan="2">الراسب</th><th colspan="2">الراشح</th></tr>
<tr><td colspan="2">وقد يحتوى على البزموت والنحاس والكادميوم أضف زيادة من هيدروكسيد الأمونيوم ورشح .</td></tr>
<tr><td rowspan="2">راسب أبيض من كبريتات الرصاص يذاب فى محلول خلات الأمونيوم ويكشف عن الرصاص فى المحلول الناتج كما هو موضح فى المجموعة الأولى .</td><th>الراسب</th><th>الراشح</th></tr>
<tr><td>راسب أبيض من هيدروكسيد البزموت يذاب فى حمض الهيدروكلوريك
١ – عند تخفيف جزء من المحلول الناتج يتكون راسب أبيض من الملح القاعدى دلالة على وجود البزموت .
٢ – أضف الجزء الآخر إلى محلول قصديريت[2] الصوديوم يكون راسب أسود دلالة على وجود البزموت .</td><td>قد يحتوى على النحاس (لون أزرق) والكادميوم .
للتأكد من وجود النحاس أضف إلى من الراشح قليلا من حمض الخليك ثم محلول حديدوسيانيد البوتاسيوم فإذا ظهر راسب بنى مائل للحمرة دل ذلك على وجود النحاس .
يمكن الكشف عن الكادميوم فى وجود النحاس وذلك بإضافة زيادة من محلول سيانيد البوتاسيوم إلى جزء من الراشح ثم إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين فإذا تكون راسب أصفر دل ذلك على وجود الكادميوم .
إذا كان الراشح عديم اللون (غياب النحاس) يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين فى الراشح فإذا تكون راسب أصفر دل ذلك على وجود الكادميوم .</td></tr>
</table>

(١) كثيراً ما يصعب فصل الرصاص فى المجموعة الأولى وذلك نظراً لأن كلوريد الرصاص يذوب فى الماء لحد ما وفى هذه الحالة يترسب على هيئة كبريتيد مع أفراد المجموعة الثانية .

(٢) يحضر محلول قصديريت الصوديوم بإضافة زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول كلوريد القصديروز .

المجموعة ٢ ب :

عالج الراشح المحتوى على الأملاح الكبريتية للزرنيخ والأنتيمون والقصدير بحمض الهيدروكلوريك المخفف . فإذا تكون عالق أبيض أو أبيض مائل للاصفرار دل ذلك على وجود الكبريت وفى هذه الحالة يمكن التغاضى عنه . أما إذا تكون راسب أصفر أو برتقالى من كبريتيد فلزات المجموعة ٢ ب رشح ثم أغسل الراسب المتخلف . عالج الراسب بحض الهيدروكلوريك المركز حتى يقف تصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين . سخن لمدة بضع دقائق ثم خفف ورشح الراسب المتبقى .

الراسب	الراشح
يحتوى على كبريتيد الزرنيخيك والكبريت أذب الراسب فى حمض النتريك المركز الساخن ورشح لفصل الكبريت أضف محلول موليبدات الأمونيوم إلى جزء من الراشح وسخن فإذا تكون راسب أصفر دل ذلك على وجود الزرنيخ	قد يحتوى على كلوريد الأنتيمون والقصدير قسم الراشح إلى جزأين ١ – أضف هيدروكسيد الأمونيوم إلى الجزء الأول حتى يصبح المحلول قلوياً ثم أضف حوالى ٥ جم من حمض الأكساليك الصلب ، أغلى المحلول حتى يذوب حمض الأكساليك ثم أمرر غاز كبريتيد الهيدروجين فإذا تكون راسب برتقالى دل ذلك على وجود الأنتيمون. يمكن الكشف عن القصدير بفصل كبريتيد الأنتيمون ومعالجة الراشح بمحلول برمنجنات البوتاسيوم . فإذا تكون راسب أصفر عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين دل ذلك على وجود القصدير . ٢ – أضف قطعة من الخارصين إلى الجزء الثانى من الراشح ثم سخن بعض الوقت فإذا تكون راسب أسود على قطعة الخارصين دل ذلك على وجود الأنتيمون . أغلى المحلول حتى يذوب الخارصين ثم خفف بالماء ورشح . الراشح قد يحتوى على القصدير على هيئة قصديروز . أضف محلول كبريتيد الزئبقيك إلى جزء من الراشح فإذا تكون راسب أبيض أو رمادى دل ذلك على وجود القصدير .

المجموعة الثالثة :

يجب مراعاة الملاحظات التالية قبل البدء فى الكشف على المجموعة الثالثة :

١ — يجب التخلص من كبريتيد الهيدروجين :

لمنع ترسيب عناصر المجموعة الرابعة عند إضافة كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم (كاشف المجموعة الثالثة) ويتم ذلك بغلى الراشح من المجموعة الثانية لمدة عشر دقائق على الأقل . وفى أثناء الغليان أضف بضع نقط من حمض النتريك المركز للمساعدة . التخلص من كبريتيد الهيدروجين (يتأكسد إلى الكبريت) ولأكسدة الحديدوز إلى حديديك . فى حالة وجود عالق من الكبريت رشح وأهمل الراسب .

٢ — يجب الكشف عن الفوسفات فى المحلول :

(كشف موليبدات الأمونيوم ص ٤١ وذلك لأن وجود شق الفوسفات قد يتسبب فى ترسيب المجموعات الثالثة والرابعة والخامسة والمغنسيوم (على هيئة فوسفات) عند إضافة كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم لفصل المجموعة الثالثة . وفى حالة وجود فوسفات تتبع الطريقة الموضحة فيما بعد . أما فى حالة عدم وجود الفوسفات تتبع الطريقة التالية :

أضف زيادة من كلوريد الأمونيوم[1] وسخن المحلول حتى الغليان ثم أضف هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصير المحلول قلويا (اكشف بواسطة عباد الشمس) .

أغلى المحلول لمدة ثلاث دقائق وفى حالة وجود راسب رشح ثم أغسل الراسب بالماء الساخن وأهمل راشح الغسيل .

الراسب	الراشح
قد يحتوى على هيدروكسيدات الأمونيوم والكروم والحديد	يحتفظ به للكشف عن المجموعات الأخرى

يعالج الراسب بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ويسخن الخليط حتى الغليان وفى حالة وجود راسب رشح .

(١) يجب إضافة كية وفيرة من كلوريد الأمونيوم قبل إضافة هيدروكسيد الأمونيوم لمنع ترسيب هيدروكسيدات المجموعة الرابعة .

<table>
<tr><th>الراشح</th><th colspan="2">الراسب</th></tr>
<tr><td rowspan="3">قد يحتوى على ألومينيات الصوديوم. أضف نقطة من محلول عباد الشمس الأزرق إلى جزء من الراشح ثم أضف حمض الهيدروكلوريك حتى يصير المحلول حمضى . أضف هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصبح المحلول قلوياً وسخن فإذا تكون راسب هلامى دل ذلك على وجود الألومنيوم</td><td colspan="2">قد يحتوى هيدروكسيد الكروم وهيدروكسيد الحديد .
انقل الراسب بواسطة قليل من الماء إلى كأس زجاجى ثم أضف قليلا من فوق أكسيد الصوديوم (أو كمية وافرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين) اغل المحلول ثم خفف بالماء وفى حالة وجود راسب رشح .</td></tr>
<tr><th>الراشح</th><th>الراسب</th></tr>
<tr><td>إذا كان الراشح أصفر دل ذلك على وجود الكروم (كرومات الصوديوم) .
١ ــ خذ جزءاً من الراشح وأضف إليه حمض الخليك ثم محلول خلات الرصاص يتكون راسب أصفر من كرومات الرصاص دلالة على وجود الكروم
١ ــ حمض الجزء الآخر من الراشح بحمض الخليك ثم أضف محلول نترات الفضة فيكون راسب بنى مائل للاحمرار فى حالة وجود الكروم .</td><td>قد يحتوى على هيدروكسيد الحديد أذب الراسب فى قليل من حمض الهيدروكلوريك المخفف واكشف فى المحلول الناتج عن الحديد .
١ ــ ثيوسيانات البوتاسيوم : يتكون لون أحمر دموى دلالة على وجود الحديد
٢ ــ حديد وسيانيد البوتاسيوم : راسب أزرق (أزرق بروسيا) وهذا يدل على وجود الحديد .</td></tr>
</table>

المجموعة الرابعة :

أضف إلى الراشح من المجموعة الثالثة محلول كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم ثم أضف كبريتيد الأمونيوم عديم اللون نقطة نقطة أو أمرر غاز كبريتيد الهيدروجين فى المحلول القلوى حتى يتم الترسيب .. فى حالة تكون راسب رشح وأغسل الراسب بمحلول مخفف من كلوريد الأمونيوم المحتوى على قليل من كبريتيد الأمونيوم . واهمل راشح الغسيل .

الراسب	الراشح
قد يحتوى على كبريتيدات الخارصين (أبيض) والمنجنيز (لحمى) والنيكل والكوبلت (أسود) .[١]	يحتفظ به للكشف عن المجموعات الأخرى

انقل الراسب إلى كأس زجاجي وأضف إليه حمض الهيدروكلوريك المخفف (١ع) على البارد قلب الخليط واتركه لمدة ثلاث دقائق[٢] وفى حالة وجود راسب رشح .

الراشح	الراسب
ربما يحتوى على كلوريد الخارصين والمنجنيز . اغلى المحلول لطرد غاز كبريتيد الهيدروجين تماماً ثم أضف كمية وفيرة من هيدروكسيد الصوديوم واغل ثانياً وفى حالة وجود راسب رشح .	قد يحتوى على كبريتيدات الكوبلت والنيكل[٣] أذب الراسب فى الماء الملكى ثم بخر حتى الجفاف تقريباً خفف بالماء (رشح إذا لزم الأمر) ثم قسم المحلول إلى قسمين :

(١) يستبعد وجود النيكل والكوبلت إذا كان لون الراسب أبيض أو بنى باهت .

(٢) كبريتيدات الكوبلت والنيكل تذوب إلى حد ما فى حمض الهيدروكلوريك المخفف ولذا يجب عدم ترك الراسب مع الحمض مدة طويلة .

(٣) يمكن التغاضى عن الراسب إذا لم يكن أسود .

الراشح	الراسب	القسم الأول للكشف عن النيكل	القسم الثانى للكشف عن الكوبلت
قد يحتوى على خارصينات الصوديوم مرر غاز كبريتيد الهيدروجين فى جزء من المحلول فإذا تكون راسب أبيض دل ذلك على وجود الخارصين	قد يحتوى على هيدروكسيد المنجنيز أذب جزءاً من الراسب فى حمض النتريك المركز ثم أضف فوق أكسيد الرصاص أو فوق أكسيد الهيدروجين . اغل المحلول لمدة دقيقتين ثم اتركه ليستقر . يتلون المحلول باللون البنفسجى دلالة على وجود المنجنيز	١ – أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يصير المحلول قلوياً ثم أضف محلول سيانيد البوتاسيوم حتى يذوب الراسب أضف نقطتين من المحلول الناتج إلى محلول هيبوبروميت الصوديوم (١) فإذا تكون راسب أسود دل ذلك على وجود النيكل . ٢ – أضف هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصبح المحلول قلوياً ثم أضف قليلا من ثنائى مثيل الجليوكزيم فإذا تكون راسب أحمر دل ذلك على وجود النيكل .	١ - أضف بضع بلورات من نتريت الصوديوم وقليلا من حمض النتريك ثم سخن برفق يتكون راسب أصفر دليلا عن وجود الكوبلت ٢ – أضف بضع بلورات من ثيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم . يتكون راسب أزرق دليلا على على وجود الكوبلت

(١) يحضر هيبو بروميت الصوديوم بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى ماء البروم حتى يصبح لون المحلول أصفر باهت .

المجموعة الخامسة :

يركز الراشح من المجموعة الرابعة بالتبخير ويرشح فى حالة تكون أى راسب ويهمل الراسب [١] أضف قليلا من محلول كلوريد الأمونيوم ثم هيدروكسيد الأمونيوم . سخن إلى قرب الغليان ثم أضف محلولاً دافئاً من كربونات الأمونيوم حتى يتم الترسيب . سخن تسخيناً هيناً ثم اترك المحلول جانباً لمدة عشر دقائق ليستقر . رشح ثم اغسل الراسب بالماء الساخن واهمل راشح الغسيل .

الراسب	الراشح
قد يحتوى على كربونات الباريوم والاسترانشيوم والكالسيوم	يحتفظ به للكشف عن المجموعة السادسة

يذاب الراسب فى أقل كمية من حمض الخليك المخفف الساخن ، ثم يكشف عن الباريوم فى جزء صغير من المحلول بإضافة محلول كرومات البوتاسيوم فإذا تكون راسب أصفر دل ذلك على وجود الباريوم . إذا كان الباريوم غير موجود يهمل هذا الجزء من المحلول و يكشف عن الاسترانشيوم والكالسيوم فى المحلول الأصلى .

أما إذا كان الباريوم موجوداً يغلى المحلول الأصلى ويضاف قليل من محلول كرومات البوتاسيوم حتى يصبح لون المحلول برتقالى لضمان ترسيب الباريوم ترسيباً تاماً ثم رشح .

(١) من الأفضل تبخير الراشح من المجموعة الرابعة إلى قرب الجفاف ثم يضاف قليل من حمض النتريك المركز وتعاد عملية التبخير حتى يتوقف تصاعد أبخرة النشادر . ثم تذاب المادة الصلبة المتبقية فى قليل من حمض الهدروكلوريك المخفف .

<table dir="rtl">
<tr><th>الراسب</th><th>الراشح (أو المحلول الأصلى فى حالة عدم وجود الباريوم)</th></tr>
<tr>
<td>راسب أصفر من كرومات الباريوم اغسل بالماء الساخن ثم أذب فى حمض الهيدروكلوريك وبخر إلى الجفاف وأجر اختبار اللهب . يظهر لون أخضر تفاحى دلالة على وجود الباريوم .</td>
<td>قد يحتوى على الكالسيوم والاسترانشيوم: أضف محلول هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصير المحلول قلوياً ثم أضف زيادة من محلول كربونات الأمونيوم فإذا ظهر راسب أبيض دل ذلك على وجود الكالسيوم أو الاسترانشيوم أو كليهما رشح ثم اغسل الراسب بالماء الساخن وأهمل راشح الغسيل .
أذب الراسب فى حمض الخليك الساخن ثم اغل المحلول لطرد ثانى أكسيد الكربون . أضف محلول كبريتات الكالسيوم إلى جزء صغير من المحلول الناتج ثم سخن فإذا تكون راسب أبيض دل ذلك على وجود الاسترانشيوم[١] .
فى حالة وجود الاسترانشيوم أضف زيادة من محلول كبريتات الأمونيوم إلى الجزء المتبقى من المحلول ثم اغل المحلول واتركه لمدة خمس دقائق ثم رشح .
<table dir="rtl">
<tr><th>الراسب</th><th>الراشح</th></tr>
<tr>
<td>راسب أبيض من كبريتات الاسترانشيوم أذب الراسب فى حمض الهيدروكلوريك المركز . بخر للجفاف ثم أجر اختبار اللهب فإذا ظهر لون قرمزى دل ذلك على وجود الاسترانشيوم .</td>
<td>قد يحتوى على الكالسيوم ويمكن الكشف عنه كما يلى :
أضف محلول هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصير المحلول قلوياً أضف محلول أكسالات الأمونيوم فإذا تكون راسب أبيض دل ذلك على وجود الكالسيوم .
أذب الراسب فى حمض الهيدروكلوريك المركز وبخر للجفاف ثم أجر اختبار اللهب لون أحمر طوبى دلالة على وجود الكالسيوم .</td>
</tr>
</table>
</td>
</tr>
</table>

(١) فى حالة عدم وجود الاسترانشيوم يكشف عن الكالسيوم فى الجزء المتبقى من المحلول بنفس الطريقة المستخدمة للكشف عن الكالسيوم بعد فصل الاسترانشيوم.

المجموعة السادسة :

قد يحتوى الراشح من المجموعة الخامسة على أيونات المغنسيوم والبوتاسيوم والصوديوم وأملاح الأمونيوم التى يجب الكشف عنها فى المخلوط الأصلى قبل الكشف عن المجموعة الأولى كما ذكر سابقاً . اغل راشح المجموعة الخامسة لتركيزه ثم اتركه ليبرد رشح فى حالة وجود أى راسب واهمل ثم قسم الراشح إلى قسمين :

القسم الأصغر	القسم الأكبر
أضف محلول كلوريد الأمونيوم ثم هيدروكسيد الأمونيوم يتلوه وفره من محلول فوسفات الصوديوم . برد المحلول مع حك جدار الأنبوبة من الداخل فإذا تكون راسب أبيض دل ذلك على وجود المغنسيوم .	بخر المحلول حتى يتوقف تصاعد أبخرة أملاح الأمونيوم البيضاء . إذا لم تتخلف أى مادة صلبة دل ذلك على عدم وجود أملاح الصوديوم والبوتاسيوم . أما إذا تخلفت مادة صلبة أضف قليلا من الماء ثم رشح وقسم الراشح إلى قسمين . ١ ــ أضف إلى القسم الأول محلول كوبلتى نتريت الصوديوم وبضع قطرات من حمض الخليك فإذا تكون راسب أصفر دل ذلك على وجود البوتاسيوم . تأكد باختبار اللهب (لون بنفسجى) ٢ ــ إذا لم يكن المخلوط محتوياً على البوتاسيوم اكشف عن الصوديوم باختبار اللهب إذ يتلون اللهب باللون الأصفر الذهبى فى حالة وجود الصوديوم .

المجموعة الثالثة فى وجود الفوسفات :

لما كانت فوسفات المجموعات الثالثة والرابعة والخامسة والمغنسيوم تذوب فى الأحماض المعدنية وترسب فى المحاليل القلوية فقد لوحظ أنه عند ترسيب فلزات المجموعة الثالثة على هيئة هيدروكسيدات (بإضافة كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم) فإن فوسفات فلزات المجموعة الرابعة والخامسة والمغنسيوم ترسب مع فلزات المجموعة الثالثة ولهذا يجب اتباع طريقة خاصة لفصل المجموعة الثالثة فى حالة وجود شق الفوسفات .

وهناك عدة طرق نذكر منها طريقة كلوريد الحديديك . وتعتمد هذه الطريقة على أن فوسفات الحديد والأمونيوم والكروم لا تذوب فى محلول حمض الخليك المحتوى على خلات الأمونيوم بينما تذوب فوسفات المجموعات الأخرى فى هذا المحلول .

ويتوقف ترسيب الفوسفات على درجة تركيز أيونات المجموعة الثالثة (الحديد — الأمونيوم — والكروم) الموجود فى المحلول . فيكون الترسيب تاماً إذا كانت هناك وفرة من هذه الأيونات وإلا كان الترسيب غير تام . وفى هذه الحالة يضاف محلول كلوريد الحديد لإتمام عملية الترسيب — ويمكن استخدام كلوريد الألومنيوم أو كلوريد الكروميك بدلا من كلوريد الحديديك ولكن يفضل الأخير لأنه عند إضافة كمية كافية منه يتلون المحلول باللون الأحمر نتيجة لتكون خلات الحديديك الحمراء .

طريقة الفصل :

اغل راشح المجموعة الثانية لطرد غاز كبريتيد الهيدروجين ثم أضف بضع نقط من حمض النتريك المركز لأكسدة أملاح الحديدوز إلى الحديديك وفى حالة وجود عالق من الكبريت رشح وأهمل الراسب . اكشف عن كل من الفوسفات[1] والحديد[2] فى جزء صغير من المحلول . وفى حالة وجود الفوسفات تجرى عملية الفصل كما يلى :

أضف محلول كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم حتى يصير المحلول قلوياً ثم أضف حوالى ٢٠ سم^3 من محلول مركز من خلات الأمونيوم وقليلا من حمض الخليك . فإذا تلون المحلول باللون الأحمر فمعنى ذلك أن هناك وفرة من الحديد كافية لترسيب الفوسفات . أما إذا لم يتلون المحلول باللون الأحمر أضف محلول كلوريد الحديديك المتعادل نقطة نقطة حتى يتلون المحلول باللون الأحمر وفى كلتا الحالتين اغل المحلول لمدة ثلاث دقائق ثم رشح واغسل الراسب بالماء المغلى وأهمل راشح الغسيل .

الراسب	الراشح
قد يحتوى على الفوسفات والخلات القاعدية لفلزات الحديد والأمونيوم والكروم .	يحتفظ به للكشف عن المجموعات الأخرى كالمعتاد.

انقل الراسب بواسطة قليل من الماء إلى كأس زجاجى ثم أضف قليلا من فوق أكسيد الصوديوم (أو كمية وفيرة من هيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين) . اغل المحلول ثم رشح .

---

(١) بواسطة اختبار موليبدات الأمونيوم .

(٢) يمكن الكشف عن الحديد فى المحلول بواسطة اختبار حديد وسيانيد البوتاسيوم أو اختبار ثيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم .

الراشح	الراسب
إذا كان لون الراشح أصفر دل ذلك على وجود الكروم (على هيئة كرومات) وإن كان عديم اللون دل ذلك على عدم وجود الكروم وقد يحتوى المحلول على الألومنيوم (على هيئة ألومنيات) . قسم الراشح إلى قسمين : ١ – أضف إلى القسم الأول حمض الخليك ثم محلول خلات الرصاص فيتكون راسب أصفر من كرومات الرصاص دلالة على وجود الكروم . ٢ – حمض القسم الثانى بحمض الهيدروكلوريك ثم أضف هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصير المحلول قلوياً فإذا تكون راسب أبيض هلامى من هيدروكسيد الألومنيوم دل ذلك على وجود الألومنيوم .	يمكن إهماله حيث إنه يحتوى على هيدروكسيد وخلات وفوسفات الحديد

السبائك

Alloys

تتركب السبيكة من فلزين أو أكثر وقد تحتوى بعض السبائك على عناصر غير فلزية مثل السيليكون والكربون والفسفور والكبريت :

وتختلف طريقة ارتباط العناصر المكونة للسبيكة من حالة لأخرى فمثلا :

١ – قد تذوب هذه العناصر فى بعضها البعض مكونة محلولا صلباً .

٢ – قد تتحد هذه العناصر مع بعضها البعض مكونة مركب كيميائى أو ما إلى ذلك .

٣ – فى بعض الأحيان تنتشر بعض هذه العناصر انتشاراً متجانساً فى السبيكة .

وقد تختلف خواص السبائك كلية عن خواص العناصر الداخلة فى تركيبها . ويمكن التحكم فى بعض هذه الخواص مثل الصلابة ومقاومة الصدأ بتغير نسب العناصر الداخلة فى تركيب السبيكة .

وبعض العناصر يندر استخدامها فى السبائك مثل الكالسيوم والاسترانشيوم والباريوم والصوديوم والبوتاسيوم . كما أن هناك نوع من السبائك يعرف بالملغم وهو يتكون بإذابة الفلزات

فى الزئبق . كثيراً ما يستخدم المملغم فى حشو الأسنان .

وقد أمكن تحضير عديد من السبائك لكل منها استخداماتها الخاصة والجدول التالى يبين تركيب بعض السبائك الشائعة . .

تحليل السبائك

أولا – ملاحظات عامة :

يجب أن تكون السبيكة على هيئة برادة أو خراطة دقيقة لتسهيل عملية الإذابة كما يجب إزالة أى آثار للشحوم أو الزيوت العالقة بها وذلك بغسلها بالأسيتون أو أثير البترول .

ولاختيار المذيب المناسب تجرى اختبارات إذابة تمهيدية على جزء صغير من السبيكة باستخدام حمض الهيدروكلوريك ثم النتريك ثم الماء الملكى وتجرى هذه الاختبارات مع الأحماض المخففة الباردة فالساخنة ثم مع الأحماض المركزة الباردة فالساخنة .

وبعض السبائك قد لا تذوب تماماً فى الأحماض مثل السبيكة المكونة من النحاس والقصدير والرصاص . فمثلا هذه السبيكة لا تتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك وذلك لأن النحاس يلى الهيدروجين فى السلسلة الكهروكيميائية . وعند إذابة هذه السبيكة فى حمض النتريك يتحول القصدير إلى أكسيد الرصاص غير الذائب . أما مع الماء الملكى فيتكون كلوريد الرصاص غير الذائب .

ويمكن تكوين فكرة مبدئية عن مكونات السبيكة بملاحظة تفاعلاتها مع الأحماض المختلفة فمثلا :

١ – إذا كانت السبيكة تذوب تماماً فى حمض الهيدروكلوريك فإنها قد تتكون من بعض الفلزات التى تسبق الهيدروجين فى السلسلة الكهروكيميائية .

٢ – إذا كانت السبيكة تذوب تماماً فى حمض النتريك فإنها لا تحتوى على القصدير أو الأنتيمون .

٣ – إذا كانت السبيكة تذوب تماماً فى الماء الملكى فإنها لا تحتوى على الفضة أو الرصاص .

٤ – أى سبيكة لا تذوب فى أى من الأحماض السابقة فقد تحتوى على نسبة عالية من السيليكون أو قد تكون سبيكة من الفلزات النادرة التى لا يشملها هذا المقرر .

وتعتمد طريقة تحليل السبائك على نفس الأسس المستخدمة فى تحليل الشق القاعدى فى المخاليط مع مراعاة ما يأتى :

اسم السبيكة	درجة الانصهار م°	نسب العناصر الموجودة ٥٠٪ فأكثر	١٠ – ٥٠٪	١ – ١٠٪	أقل من ١٪
النحاس الأصفر Brass	١٠٠٠	نحاس	خارصين	رصاص – قصدير	
البرونز Bronze	٩٥٠	نحاس	قصدير	رصاص – خارصين	
برونز الألومونيوم	١٠٥٠	نحاس	الومنيوم		حديد
سبيكة اللحام Solder	٢٢٥	رصاص	قصدير		
الصلب Steel	١٥٠٠	حديد			منجنيز – كربون سيليكون
الصلب غير القابل للصدأ	١٤٠٠	حديد	نيكل – كروم		منجنيز – كربون
سبيكة Wodd's alloy	٧٠	بزموت	رصاص – قصدير كادميوم		

١ ـ إذا كانت السبيكة لا تذوب فى حمض الهيدروكلوريك فإن هذا يعنى عدم وجود أى من فلزات المجموعة الأولى .

٢ ـ عند إذابة السبيكة فى الماء الملكى يجرى الكشف عن كلوريد الرصاص وكلوريد الفضة فى الراسب المتخلف باستخدام الطريقة المتبعة لفصل كلوريدات المجموعة الأولى .

٣ ـ فيما عدا المغنسيوم فإن فلزات المجموعات الخامسة والسادسة لا تستعمل فى صنع السبائك الشائعة . ولذا فإنه بعد فصل فلزات المجموعات الأولى إلى الرابعة يجرى الكشف مباشرة عن المغنسيوم بواسطة فوسفات الأمونيوم .

٤ ـ عند تدوين النتائج يجب مراعاة أن السبائك تتكون من الفلزات فى حالتها العنصرية وليس على هيئة أيونات .

ثانياً ـ اختبارات الإذابة :

استخدم كمية صغيرة من السبيكة (حجم حبتين من الأرز) لإجراء الاختبارات الآتية :

١ ـ الإذابة فى حمض الهيدروكلوريك :

ضع قليلا من السبيكة فى أنبوبة اختبار ثم أضف ٧ سم^{3} من حمض الهيدروكلوريك (٦ ع) . إذا حدث تفاعل انتظر حتى تذوب العينة أو يقف التفاعل. أما إذا حدث تفاعل بطيء عند إضافة حمض الهيدروكلوريك سخن لدرجة الغليان ولاحظ إذا ما كانت سرعة التفاعل تزداد . أما إذا ظل التفاعل بطيئاً أضف ١ سم^{3} من حمض الهيدروكلوريك المركز وسخن مرة أخرى . ضع الأنبوبة فى كأس به ماء ساخن وانتظر حتى تذوب العينة أو يقف التفاعل . افحص الراسب المتخلف إن وجد . إذا كان الراسب ثقيل قاتم اللون (يرسب بسرعة فى قاع الأنبوبة بعد رجها بلطف) فإنه قد يدل على وجود معدن غير ذائب . أما إذا كان الراسب قاتم اللون معلق بالمحلول عند رج الأنبوبة فإنه يدل على وجود الكربون أو السيليكون .

٢ ـ الاذابة فى حمض النتريك :

أعد الاختبار السابق باستخدام حمض النتريك (٦ ع) بدلا من حمض الهيدروكلوريك . فى حالة تخلف راسب قاتم ثقيل فإنه قد يدل على وجود فلز غير ذائب . أما إذا تخلف راسب أبيض أو مائل إلى الاصفرار فقد يدل على وجود ثالث أكسيد الأنتيمون أو أكسيد القصديريك.

٣ ــ الإذابة في الماء الملكي [١] :

ضع قليلا من السبيكة فى أنبوبة اختبار ثم أضف ١ سم^{3} من حمض الهيدروكلوريك (٦ ع) فى حالة حدوث تفاعل سريع انتظر حتى يهدأ ثم أضف سم^{3} حمض الهيدروكلوريك المركز . أضف عشر قطرات من حمض النتريك قطرة قطرة مع التسخين بعد كل إضافة . ضع الأنبوبة فى كأس به ماء ساخن حتى يقف التفاعل . لاحظ ما إذا كانت العينة تذوب تماماً أو جزئياً أو لا تذوب على الإطلاق .

ثالثاً ــ طريقة العمل :

(أ) تحضير المحلول :

بعد إجراء الاختبارات التمهيدية السابقة لتحديد المذيب الصحيح . يذاب حوالى نصف جرام من السبيكة (حجم ١٠ حبيبات من الأرز) فى قدر مناسب من الحمض المحدد بنفس الطريقة المستخدمة فى اختبار الإذابة مع ملاحظة خواص الراسب المتخلف إن وجد .

١ ــ حمض الهيدروكلوريك : ضع حوالى $\frac{1}{2}$ جرام من السبيكة فى أنبوبة كبيرة ثم أضف ١٥ سم^{3} من حمض الهيدروكلوريك (٦ ع) وسخن فوق حمام مائى حتى تحصل على محلول رائق ثم أضف ١٠ سم^{3} من الماء وقلب المحلول .

٢ ــ حمض النتريك : اتبع نفس الخطوات السابقة باستخدام ١٥ سم^{3} من حمض النتريك (٦ ع) بدلا من حمض الهيدروكلوريك . ثم أضف ١٠ سم^{3} من الماء للمحلول الناتج .

٣ ــ الماء الملكى : ضع حوالى $\frac{1}{2}$ جرام من السبيكة فى أنبوبة كبيرة ثم أضف ٥ سم^{3} من حمض الهيدروكلوريك المركز ، سم^{3} من حمض النتريك المركز على دفعات مع التسخين لمدة دقيقة بعد كل دفعة . فى حالة عدم ذوبان السبيكة سخن لمدة خمس دقائق . فإذا لم تذب أضف كمية أخرى من حمض النتريك على دفعات مع التسخين لمدة دقيقة بعد كل إضافة وفى النهاية سخن لمدة خمس دقائق . أضف ١٠ سم^{3} من الماء إلى المحلول الرائق الناتج وقلب جيداً .

---

(١) يمكن التغاضى عن هذا الاختبار إذا كانت تذوب تماماً فى حمض الهيدروكلوريك أو حمض النتريك .

(ب) تحليل المحلول :

١ ــ محلول السبيكة فى حمض الهيدروكلوريك :

تتبع طريقة الكشف عن الشق القاعدى فى المخاليط للكشف عن المجموعات ٢ إلى ٦ .

٢ ــ محلول السبيكة فى حمض النتريك :

تتبع طريقة الكشف عن التنسيق القاعدى فى المخاليط للكشف عن المجموعات ١ ــ ٦ ؛

٣ ــ محلول السبيكة فى الماء الملكى :

تكشف عن المجموعة الأولى فى الراسب المتخلف إن وجد ويكشف فى المحلول الرائق عن المجموعات ٢ ــ ٦

القسم الثاني

التحليل الكيفي

للمركبات العضوية

الباب السادس

تنقية المواد العضوية

من النادر أن تؤدى التفاعلات الكيميائية العضوية إلى الحصول على المواد الناتجة فى حالة نقية ، بل نجد أن هذه غالباً ما تكون مشوبة ببعض الشوائب التى تكون قد نتجت إما نتيجة لتفاعلات ثانوية وإما نتيجة إلى تأثير ظروف التجربة — إلى حد ما — على المواد العضوية التى يعرف أنها سريعة الاستجابة لهذه الظروف فتتفحم أو تتصمغ . لذلك يصحب تحضير المواد العضوية دائماً تنقيتها مما صحبها من شوائب .

ومعظم المواد العضوية المتداولة فى المعمل هى إما مواد جامدة وإما مواد سائلة . وتوجد كذلك بعض المواد العضوية على الهيئة الغازية .

ويوجه الباحث الكيميائى عناية فائقة واهتماماً بالغاً نحو موضوع تنقية المواد العضوية حيث إن نتائج تحليل المادة العضوية كيفاً كان أم كماً ، واستخدام هذه النتائج فى إيجاد نسبة العناصر فى المركب واستنباط الصيغة الكيميائية الجزيئية وغيرها من الخطوات التى تعتمد فيها كل خطوة على ما قبلها من الخطوات كل ذلك يتوقف أولا وآخراً على نقاوة المادة .

تنقية المواد الغازية

لا توجد طريقة عامة لتنقية المواد العضوية الغازية ، وإنما تستخدم طريقة تتوقف فى كل حالة على طبيعة الشوائب الغازية المختلطة بالغاز نفسه . فإن كان الشائب غازاً حمضى التفاعل ، مثل غاز ثانى أكسيد الكربون مثلا ، وجب أن يمرر المخلوط على كاشف قلوى من هيدروكسيد الصوديوم الجامد أو صودا الجير الجامد . ولإزالة الشوائب الغازية قلوية التفاعل . مثل غاز النشادر ، فإنه يستخدم تبعاً لذلك كاشف من حمض معدنى مخفف ، مثل حمض الكبريتيك المخف ثم يجفف الغاز بكشف مجفف يزيل ما يكون قد علق به من بخار الماء وذلك بإمراره على كلوريد الكالسيوم اللامائى أو حمض الكبريتيك المركز أو خامس أكسيد الفوسفور .

وفى كل حالة من هذه الحالات المذكورة ، يجب التأكد أولا أن الكاشف المستعمل لإزالة الشائب ، لا يتفاعل مع الغاز المراد تنقيته ، فإذا أريد تجفيف غاز الإثيلين من بخار الماء مثلا ، ففى هذه الحالة لا يفى حمض الكبريتيك المركز بهذا الغرض حيث إنه يتفاعل أيضاً مع غاز الإثيلين نفسه :

- أما الغازات المتعادلة فإن تنقيتها تتطلب إستعداداً خاصاً وابتكاراً لطريقة تفي بالغرض المنشود لكل حالة على حدة ، ومن الطرق المستعملة إسالة الغاز وبذلك يسهل فصله أو امتصاصه فى مذيب عضوى مناسب ؛ ثم طرده منه بالتسخين .

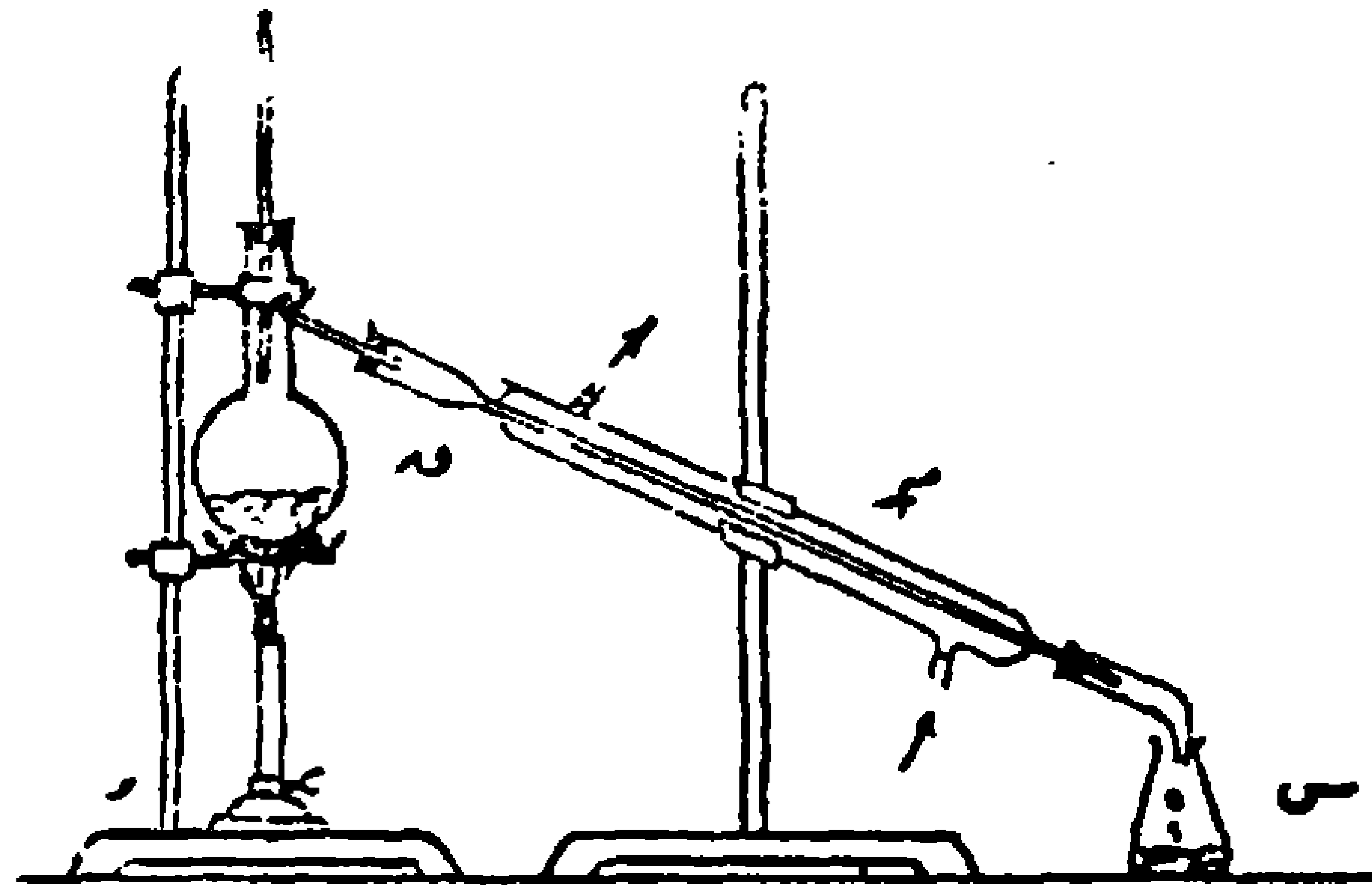
تنقية المواد السائلة

تنقى المواد السائلة بطريقة تشترك فيها كل السوائل . وهى عملية التقطير ، ولكنها لا تجرى على نسق واحد بل تحور تبعاً لطبيعة السائل ومدى تحمله لدرجات الحرارة المرتفعة ، وغير ذلك من العوامل الأخرى . والطرق الأربع المستعملة فى تقطير السوائل هى :-

(١) التقطير العادى :

تتلخص عملية التقطير فى تسخين السائل المراد تقطيره إلى درجة غليانه فيتحول إلى بخار الذى يتكثف إلى سائل مرة أخرى بالتبريد بوساطة مكثف ، ويستقبل السائل المقطر النقى فى وعاء آخر يسمى بالمستقبل . وتنقى السوائل المشوبة بمواد جامدة غير متطايرة بهذه الطريقة .

ويتكون جهاز التقطير فى أبسط صورة من قارورة التقطير ق ومثبت بفوهتها ترمومتر ، ومن مكثف م ومستقبل س (شكل ٣) . أما عملية التقطير فتبتدئ بتسخين السائل تدريجياً باستعمال مصدر للحرارة مناسب مثل شعلة مصباح بنزن أو حمام رملى أو حمام مائى حسب ظروف كل سائل من حيث تطايره وقابليته للاشتعال . وتستمر عملية تسخين السائل حتى تصل درجة حرارة بخاره إلى درجة غليانه الحقيقية التى يسجلها الترمومتر المثبت فى فوهة القارورة ؛

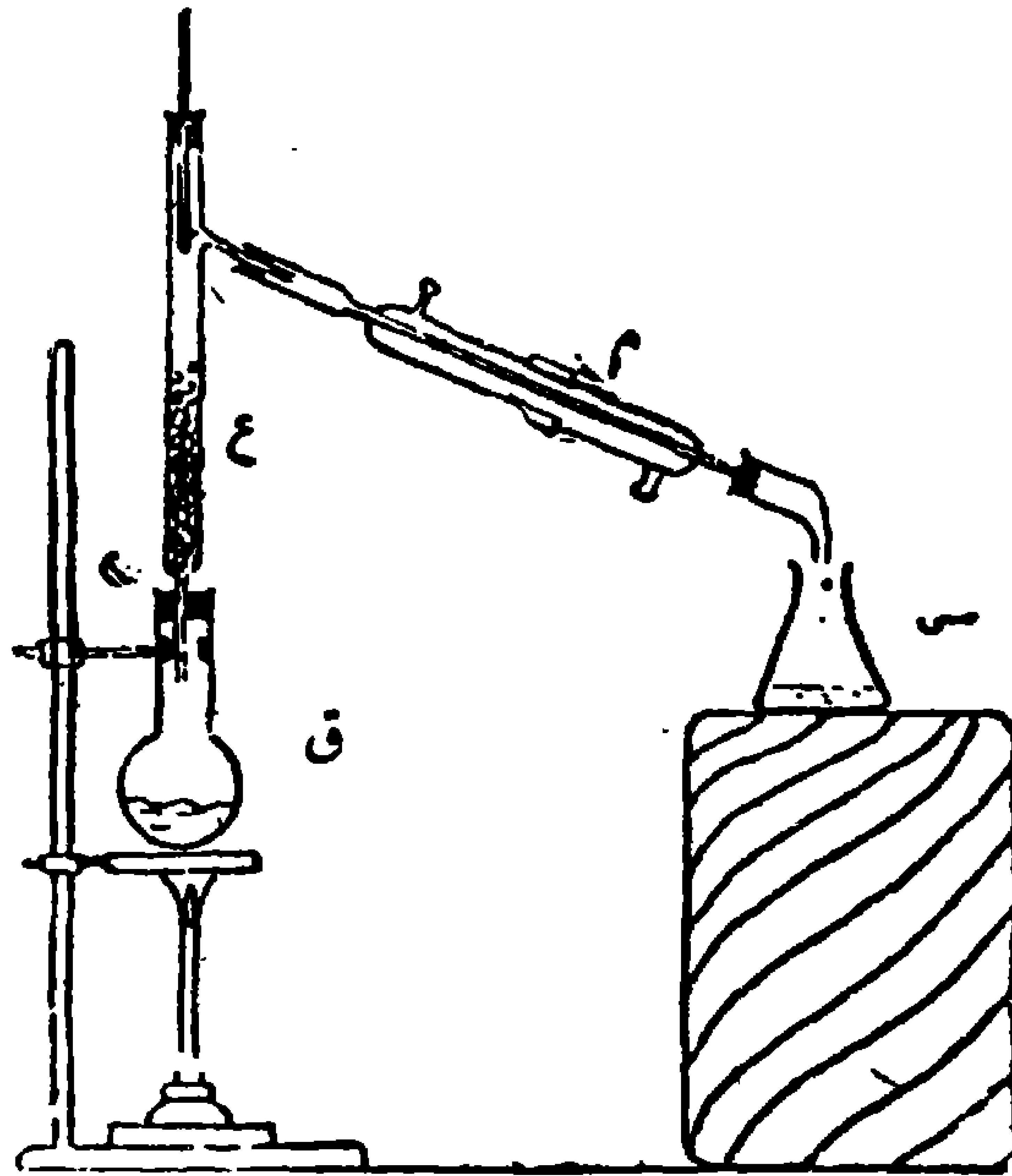


(شكل ٣)

وعند ذلك يجمع السائل المتقطر فى إناء الاستقبال . ويلاحظ أن لكل سائل نقى درجة غليان ثابتة طالما أن الضغط الواقع عليه لا يتغير ، وعند هذه الدرجة يكون ضغط بخار السائل مساوياً للضغط الجوى . وإذا لوحظ عند تقطير السائل أن درجة الحرارة تتذبذب ولا تثبت عند درجة حرارة معينة ، فمعنى ذلك أنه يوجد هناك سائل آخر ممتزجاً بالسائل الأول ، ووجب فى هذه الحالة إما إيقاف التسخين وإما تغيير الوعاء المستقبل لاستقبال السائل الآخر .

(ب) التقطير التجزيئى :

تستعمل عملية التقطير التجزيئى فى فصل سائل ممتزج أو مشوب بسائل آخر ولصحة إجراء عملية التقطير التجزيئى لا بد وأن يكون السائلان قابلين للتطاير ، ولا تختلف هذه الطريقة كثيراً عن الطريقة السابقة إلا فى وجود ما يسمى بعمود التجزئة (ع) ويثبت بين دورق التقطير (ق) والمكثف (م) كما هو موضح (بالشكل ٤) .



(شكل ٤)

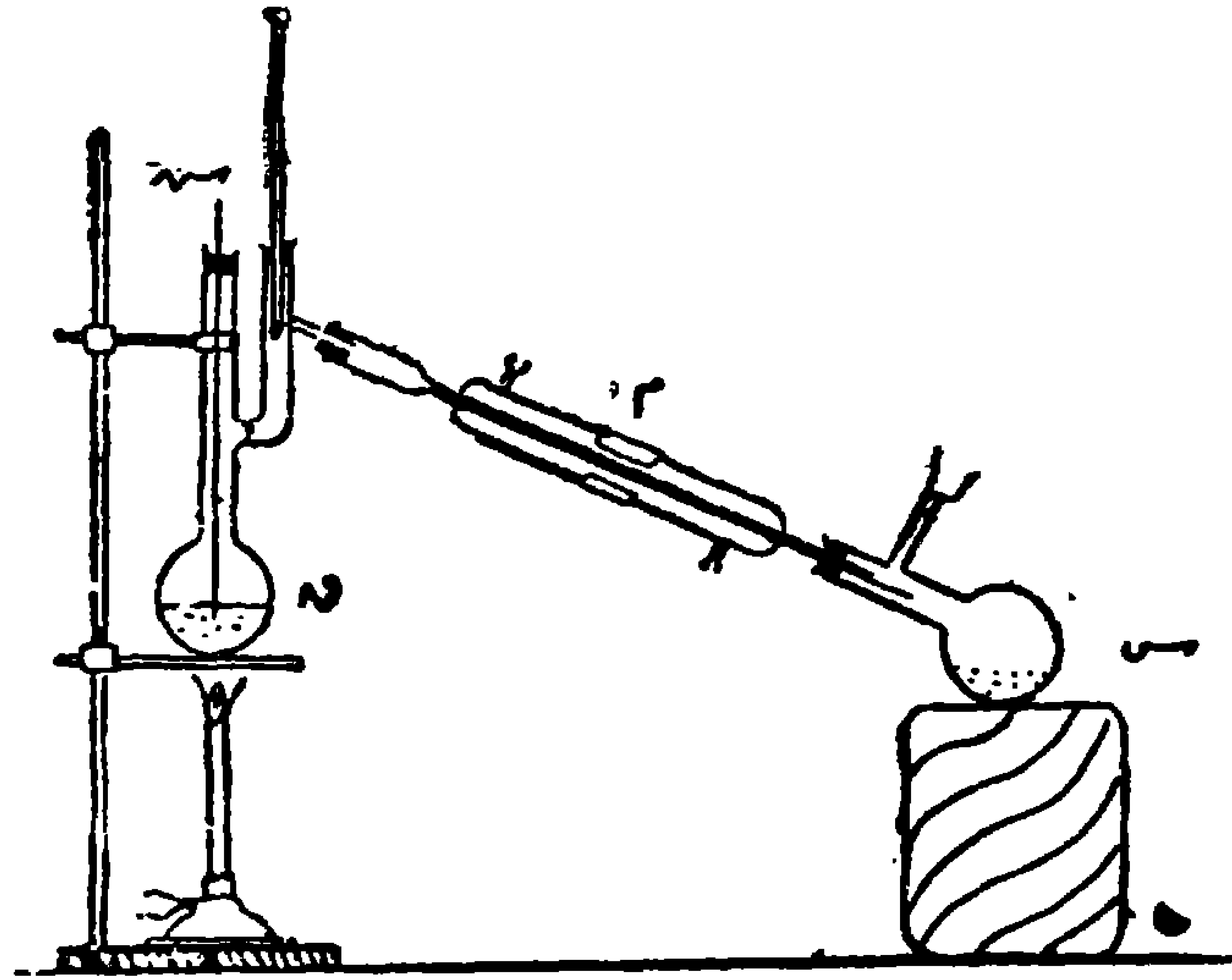
وعند تسخين مخلوط يتكون من سائلين يراد فصلهما ، فإن بخار السائل الأكثر تطايراً أى السائل ذى درجة الغليان المنخفضة — يستمر فى التصاعد خلال عمود التجزئة حتى يمر منه ويتكثف ويجمع فى وعاء الاستقبال (س) فى حين أن السائل الآخر والأقل تطايراً — وهو السائل ذو درجة الغليان المرتفعة — فإن بخاره عند مروره بعمود التجزئة يتكثف ويرتد السائل المتكثف

ثانية إلى الدورق (ق) . وقد يلزم إعادة إجراء عملية التقطير التجزيئى على السائل المتحصل وذلك بغرض الحصول عليه فى درجة نقية تماماً .

(ح) التقطير تحت ضغط مخلخل :

تتعرض بعض السوائل العضوية ، وخاصة ما كان منها ذو درجة غليان مرتفعة ، إلى التكسير عند تسخينها تحت الضغط الجوى العادى . ولذلك فإن طريقة تنقيتها لا تجرى بالطرق السابقة ؛ وإنما يتم تقطيرها تحت ضغط مخلخل . وفى هذه الحالة تنخفض درجة غليانها حيث يقل تعرضها للحرارة المرتفعة وبالتالى تقطر دون أن تتعرض إلى التكسير .

ويتكون جهاز التقطير أساساً من الثلاث أجزاء المعروفة وهى قارورة التقطير والمكثف ووعاء الاستقبال ولكن يتحور بعضها فى الشكل نظراً لإجراء التقطير تحت الضغط المخلخل : فقارورة التقطير فى (شكل ٥) لها رقبتان ، وتسمى فى هذه الحالة بقارورة كليزن .

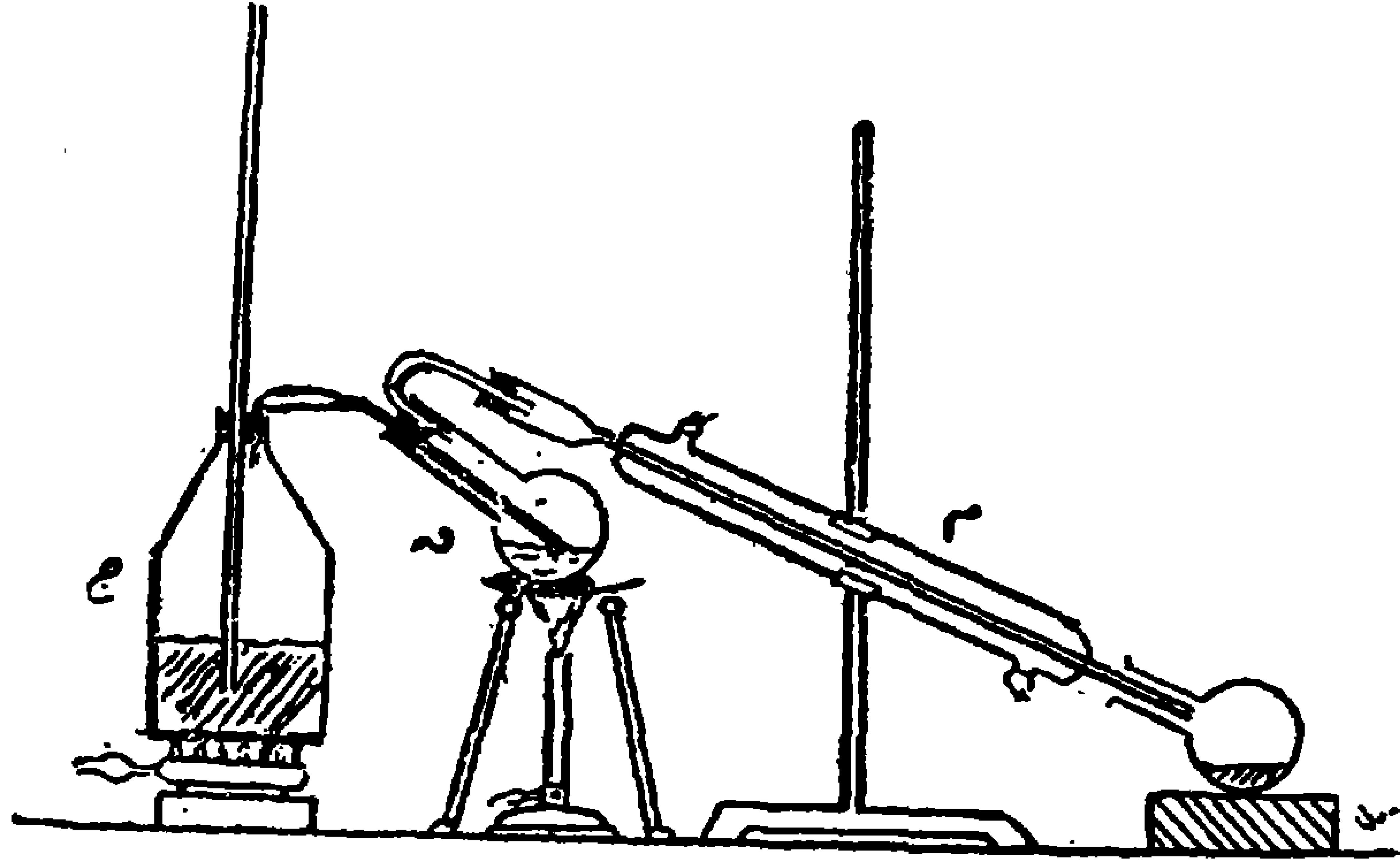


(شكل ٥)

ويثبت فى إحدى رقبتى القارورة ترمومتر وفى الرقبة الثانية أنبوبة زجاجية شعرية (ش) بحيث يغمس طرفها الرفيع فى السائل الموجود بداخل القارورة . وتسمح هذه الأنبوبة بمرور تيار ضئيل من الهواء يظهر على هيئة فقاقيع صغيرة فى السائل وقت تشغيل الجهاز (أى عند التفريغ) . والغرض من هذا الابتكار هو مساعدة مزج الأجزاء الساخنة من السائل بالأجزاء الباردة منه أثناء التسخين وذلك لمنع حدوث ما يسمى بالغليان المفاجئ . أما وعاء الاستقبال فيتكون فى أبسط صورة من دورق بوخنر تتصل أنبوبته الجانبية القصيرة بجهاز تفريغ الهواء .

(د) التقطير البخارى :

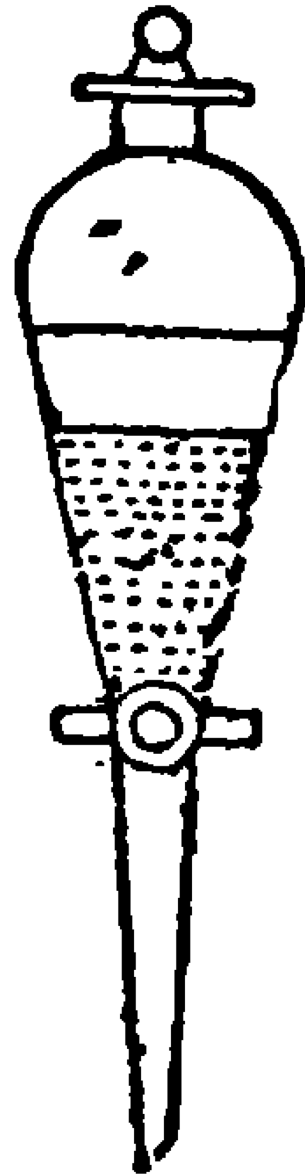
تستخدم هذه الطريقة فى تنقية السوائل القابلة للتطاير مع بخار الماء بشرط أن تكون عديمة الذوبان فى الماء . ويتكون الجهاز كما فى (شكل ٦) من مرجل نحاسى (ج) لتوليد بخار الماء متصل بقارورة (ق) بوضع بها السائل المراد تنقيته ، وينفذ من رقبة هذه القارورة أيضاً أنبوبة تتصل بالمكثف (م) .



(شكل ٦)

ويشغل الجهاز بإمرار بخار الماء فى السائل بالدورق (ق) الذى يسخن أولا لضمان عدم تكاثف بخار الماء فيه ومع استمرار إمرار الماء فى السائل فإنه يتصاعد معه بخار السائل حيث يتكاثف الاثنتان فى وعاء الاستقبال .

وحيث أن السائل المقطر عديم الذوبان فى الماء فإنه يفصل عن الماء باستعمال قمع الفصل (شكل ٧) أما إذا كان حجم المادة المتكاثفة ليس بالقدر الكافى لإمكان فصلها مباشرة عن الماء ، فإنها فى هذه الحالة تستخلص من الماء بواسطة رج المزيج مع مذيب عضوى سهل التطاير مثل الأثير ، ثم تفصل طبقة الأثير ، التى بها المادة المذابة بواسطة قمع الفصل ، وبعد إضافة مادة مجففة إليها مثل كلوريد الكالسيوم اللامائى أو كبريتات الصوديوم اللامائية ترشح ويطرد الأثير بالتقطير .



(شكل ٧)

تنقية المواد الجامدة

تنقى المواد الجامدة بإحدى الطرق الآتية :

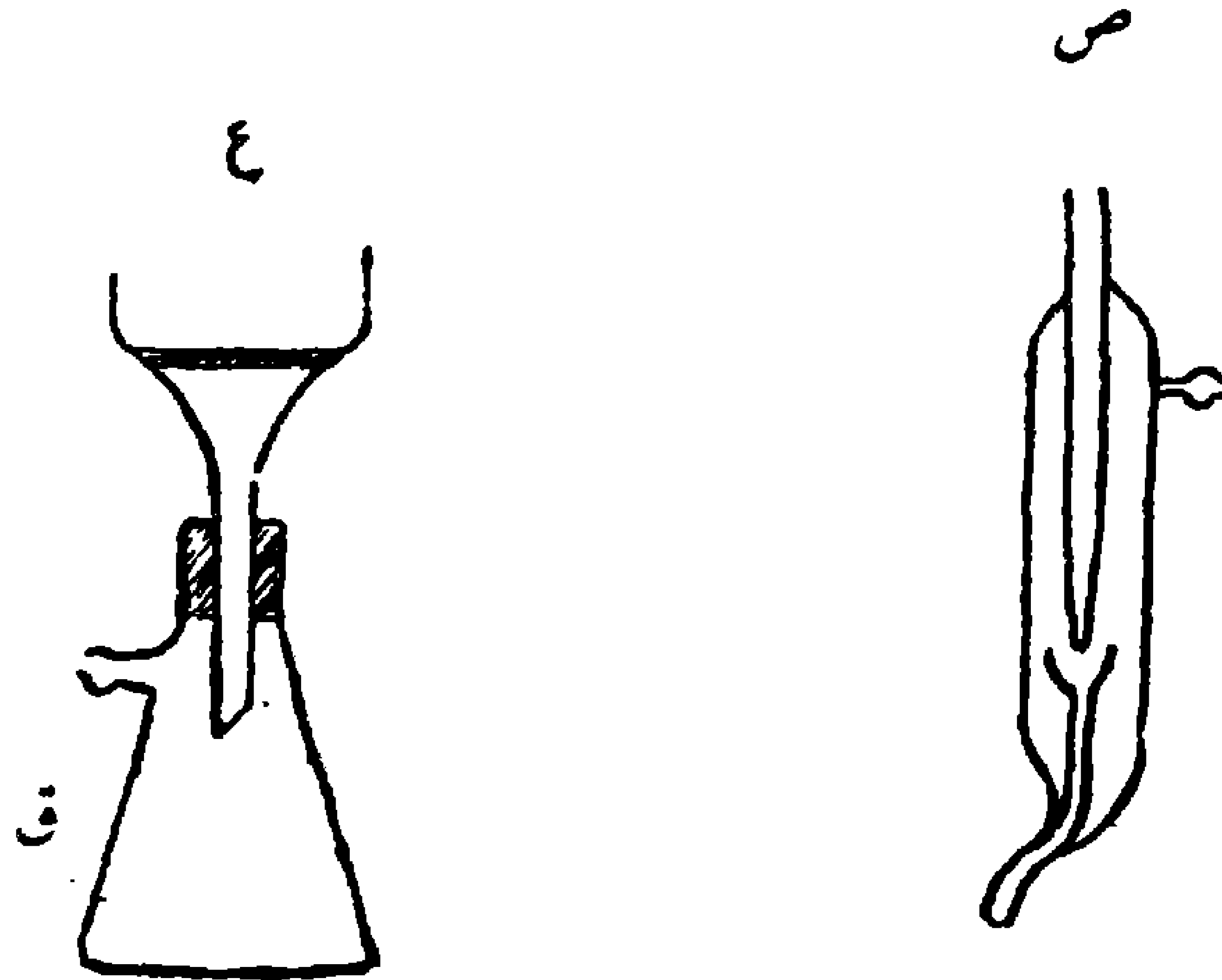
(١) التبلر :

تجرى عملية التبلر للمادة الجامدة بأن تذاب فى أقل قدر ممكن من الماء الساخن أو أى مذيب عضوى ساخن مناسب مثل الكحول أو الأسيتون أو البنزول حتى نحصل على محلول مشبع من المادة . وبتبريد المحلول ببطء ، تنفصل المادة المذابة على هيئة بلورات نقية تجمع بواسطة الترشيح .

وإذا صحب تحضير المحلول المشبع للمادة ظهور لون ناجم عن وجود شائبة ، فإن اللون يزال بتسخين المحلول مع مقدار قليل من الفحم الحيوانى المنشط ، ثم يرشح المحلول الساخن ويترك ليبرد ثم تجمع البلورات المتكونة بالترشيح .

ونجرى عملية الترشيح السريعة باستخدام جهاز خاص متوافر فى المعامل الكيميائية يسمى مضخة الترشيح ص (شكل ٨) تصنع من الزجاج أو من المعدن . ويثبت طرفها العلوى بصنبور الماء بواسطة قطعة من المطاط ، أما الأنبوبة الجانبية فتتصل بواسطة قطعة أخرى من المطاط بقارورة بوخنر « ق » . تثبت فى فوهة هذه القارورة قمع بوخنر (ع) مصنوع من الخزف ومثبت فى قاعدته قرص به ثقوب كثيرة .

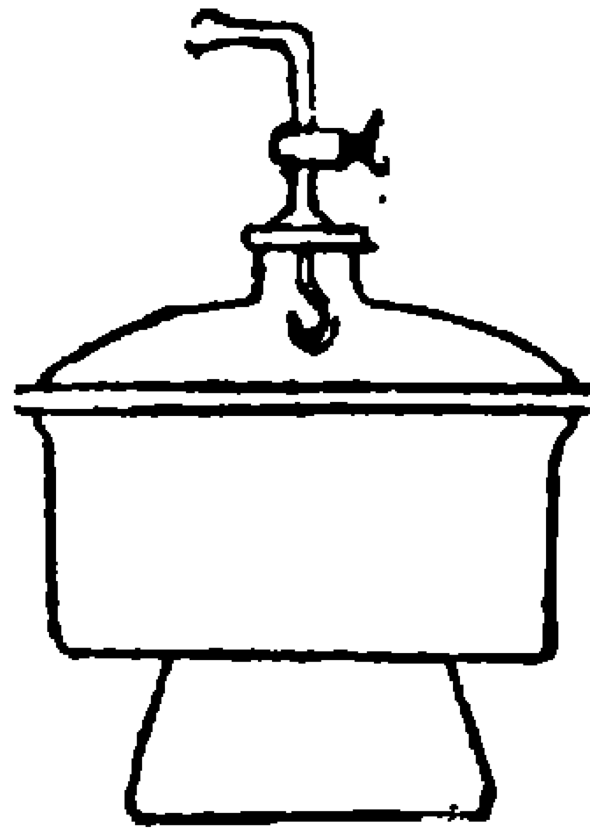
ويوضع فوق القمع . وقت الترشيح ورقة مستديرة مبللة تناسب قطر القرص . وتتم عملية



(شكل ٨)

الترشيح بصب المزيج المراد ترشيحه فى القمع ثم فتح صنبور الماء فيتخلخل الضغط داخل الجهاز ويندفع السائل بقوة الضغط الجوى من القمع إلى القارورة تاركاً البلورات عالقة على ورقة الترشيح .

والبلورات التى تحصل عليها من عملية الترشيح السابقة ، تكون عادة مبللة بآثار ضئيلة من المذيب الذى يزال بوضع البلورات ،فى وعاء مناسب كزجاجة الساعة أو جفنة داخل مجفف (شكل ٩) لمدة قد تطول وقد تقصر حسب الأحوال حتى تجف ، وذلك بمساعدة كاشف مجفف يوضع فى الجزء الأسفل من الجهاز ، ويكون له القدرة على امتصاص الآثار الباقية من المذيب ، ومن المواد المستعملة فى هذا الغرض كلوريد الكالسيوم اللامائى وحمض الكبريتيك المركز وخامس أكسيد الفسفور .



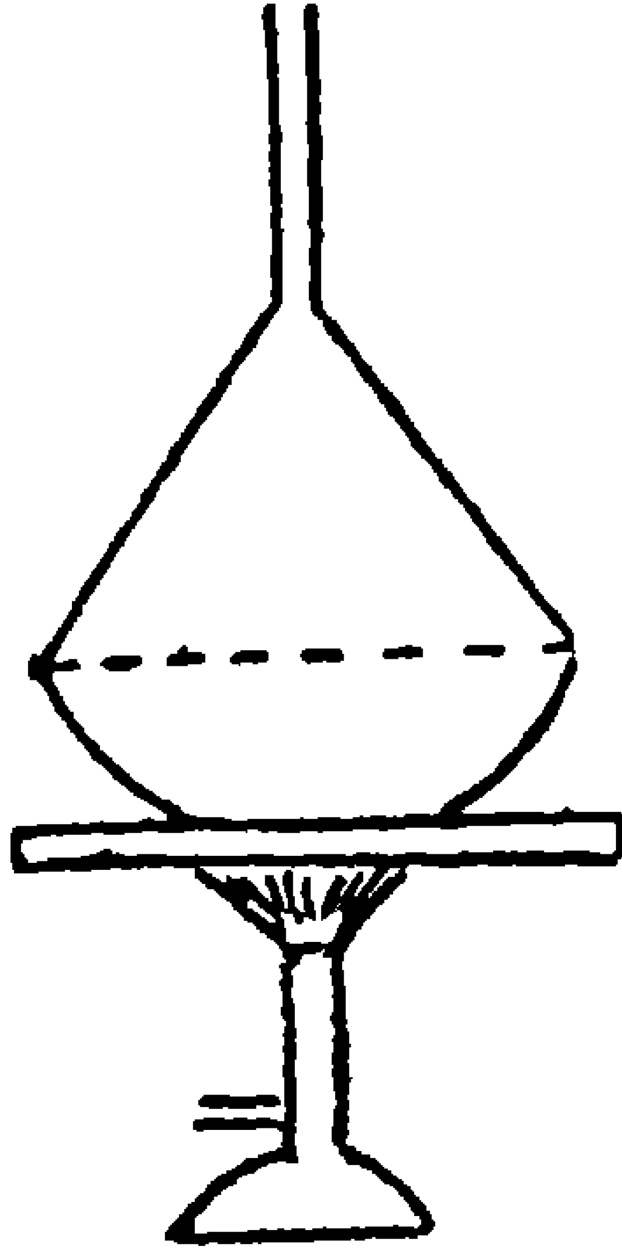
(شكل ٩)

(ب) التبلر التجزيئى :

إذا وجدت مواد عضوية جامدة على شكل مخلوط فإنه يمكن فصل كل صنف على حدة بواسطة عملية التبلر التجزيئى التى تتوقف على الفرق فى قابلية ذوبان المواد المختلفة فى مذيب ما : فإذا أريد فصل مخلوط يحتوى مثلا على مادتين جامدتين فإنه يذاب فى أقل قدر من المذيب المناسب الساخن — مثلما اتبع فى عملية التبلور العادية — ثم يترك المحلول المشبع ليبرد ببطء . والمشاهد أن المادة الأقل ذوبانا فى هذا المذيب هى التى تنفصل أولا على هيئة بلورات يمكن فصلها بالترشيح . أما المادة الأخرى ، وهى الأكثر ذوباناً فإنها تبقى ذائبة فى المحلول ويمكن الحصول عليها بتركيز المحلول بتبخيره قليلا ثم تركه جانباً ليبرد ثم تجمع البلورات الناتجة بالترشيح وقلما يتم فصل كلتا المادتين فى حالة نقية تماماً بعملية واحدة . وإذا كان المشاهد أن البلورات التى يحصل عليها من كل صنف تكون عادة مشوبة بمقدار ولو ضئيل من بلورات الصنف الثانى : والواجب حينئذ هو تكرار عملية التبلر التجزيئى مثنى وثلاث حتى يتم فصل كل مادة على حدة فى حالة نقية تماماً .

(ح) التسامى :

تتسامى بعض الأجسام الجامدة بالتسخين ، وعند تبريد أبخرتها تتكاثف إلى الحالة الجامدة مباشرة . وتستغل هذه الخاصية فى تنقية بعض المواد الجامدة وأبسط جهاز يوضح هذه العملية هو المبين فى (شكل ١٠) ويتكون من جفنة يوضع بها المادة المراد تنقيتها، وتغطى بورقة ترشيح مستديرة


(شكل ١٠)

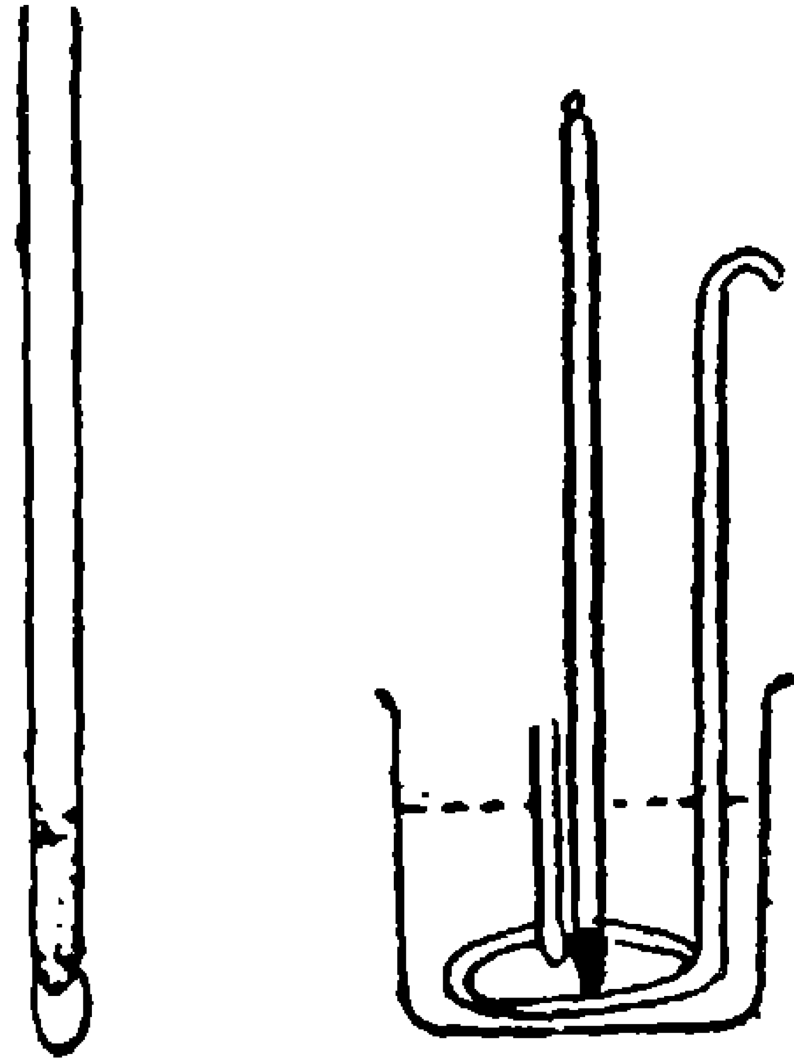
بها بعض الثقوب الصغيرة ، ويوضع فوقها قمع عادى معكوس الوضع ويقوم مقام المكثف . وعند تسخين المادة تتسامى وتمر أبخرتها خلال الثقوب الصغيرة الموجودة بورقة الترشيح ، وعند ملامستها للجدار الداخلي للقمع تبرد وتتكاثف إلى بلورات ؛ وتتجمع هذه البلورات على الجدار الداخلي للقمع وكذلك فوق السطح العلوى لورقة الترشيح .

مقياس نقاوة المادة العضوية :

تقاس نقاوة المادة العضوية السائلة بدرجة غليان لها قاطعة وثابتة . وتعين درجة غليان السائل عادة فى نفس الوقت الذى يجرى فيه تنقيته بالتقطير .

أما معيار نقاوة المادة العضوية الجامدة ، فيقاس بدرجة انصهار لها قاطعة وثابتة ، وتعين درجة انصهار المادة العضوية بالطريقة الآتية :

تجهز أنبوبة زجاجية شعرية ويسد أحد طرفيها بتسخينها على لهب بنزن ، ثم يوضع بها مقدار ضئيل من مسحوق المادة العضوية المراد تعيين درجة انصهارها ، وبواسطة الخاصية الشعرية تلصق هذه الأنبوبة بجدار مستودع الزئبق لترمومتر مغموس فى سائل يوضع بكأس زجاجى كما فى (الشكل ١١) والسائل المستعمل يجب أن يكون ذا درجة غليان مرتفعة مثل زيت البرافين أو الجلسرين أو حمض الكبريتيك المركز ، ويسخن السائل بعد ذلك تدريجياً على لهب هين ويحرك فى نفس الوقت بواسطة محرك لضمان توزيع الحرارة بين أجزائه المختلفة بالتساوى ، وعند انصهار المادة (وذلك عندما تتحول جميعها من الحالة الجامدة إلى الحالة السائلة) تقرأ درجة الحرارة المبينة بالترمومتر وتؤخذ هذه على أنها درجة انصهار المادة التى لا يستغرق مدى انصهارها فى أغلب الأحوال أكثر من درجة واحدة ، إذا كانت فى حالة نقية تماماً أما إذا استغرق انصهارها أكثر من درجتين ، عدت المادة غير نقية ، ولزم إعادة تنقيتها بالتبلر ، كما سبق شرحه .


(شكل ١١)

الباب السابع

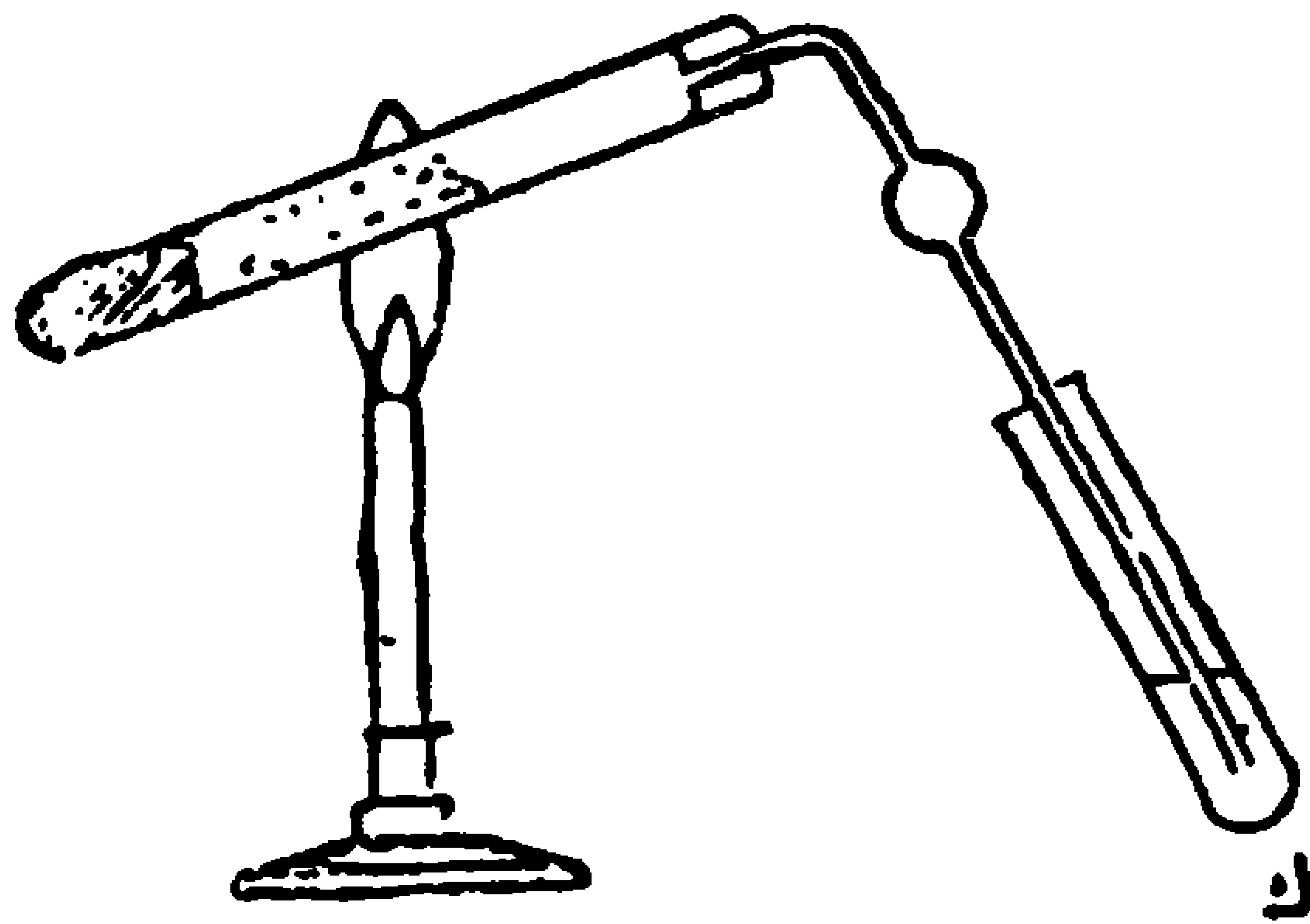
التحليل الكيفى

يعبر عن الكشف عن العناصر فى المركبات العضوية بالتحليل الكيفى . والعناصر الشائعة التى يجرى الكشف عنها عادة فى المركبات العضوية ، بخلاف الكربون الذى يوجد كعنصر أساسى فى جميع المركبات العضوية ، هى الهيدروجين الأكسجين والنتروجين والكبريت والهالوجينات . ومع ذلك فقد يوجد بالمركب العضوى أحد العناصر الأخرى مثل الفسفور والزرنيخ والزئبق . . . إلخ .

أولا — الكشف عن الكربون والهيدروجين :

يجرى الكشف عن الكربون والهيدروجين فى المركبات العضوية فى خطوة واحدة ، وذلك بتسخين مخلوط مكون من مسحوق المادة العضوية مع مسحوق أكسيد النحاس الجاف فى أنبوبة اختبار نظيفة جافة مثبت فى طرفها أنبوبة توصيل يغمس طرفها الآخر فى أنبوبة اختبار أخرى (ك) تحتوى على ماء الجير (محلول هيدروكسيد الكالسيوم) (شكل ١٢)

وعند تسخين هذا المخلوط تسخيناً شديداً بلهب بنزن ، تنحل المادة العضوية ويتأكسد كل



(شكل ١٢)

من الكربون والهيدروجين الموجود بها — بمساعدة أكسيد النحاس — إلى ثانى أكسيد الكربون والماء على الترتيب ، ويتصاعد بخار الماء الناتج حيث يتكثف جزء منه على الجدران الداخلية للانتفاخ الموجود بأنبوبة التوصيل . أما غاز ثانى أكسيد الكربون الناتج فيمر فى أنبوبة التوصيل حيث يسبب تعكير ماء الجير بالأنبوبة (ك) ، نتيجة لتكون كربونات الكالسيوم .

ويلاحظ عند الانتهاء من إجراء التجربة أن جزءاً من أكسيد النحاس قد اختزل إلى فلز النحاس الأحمر .

ثانياً — الكشف عن النتروجين :

يجرى الكشف عن النتروجين فى المركبات العضوية بطريقة تسمى اختبار لاسان وذلك بصهر المادة العضوية المحتوية على عنصر النتروجين مع فلز الصوديوم فى أنبوبة زجاجية صغيرة تسمى أنبوبة إشعال . وعند درجات الحرارة العالية ، تنحل المادة العضوية إلى عناصرها حيث يتحد فلز الصوديوم مع كل من الكربون والنتروجين لتكوين مركب سيانيد الصوديوم الذى يجرى الكشف عنه بالطريقة المعروفة وهى اختبار أزرق بروسيا وتجرى التجربة كما يلى :

يوضع مقدار صغير من مسحوق المادة العضوية فى أنبوبة الاشعال ثم يضاف إليها قطعة صغيرة براقة من فلز الصوديوم . تسخن الأنبوبة أولا برفق إلى أن تبدأ المادة العضوية فى التفحم. ثم ترتفع درجة الحرارة تدريجياً حتى ينصهر فلز الصوديوم وتتوهج جدران الأنبوبة وتبلغ درجة الاحمرار تغمس الأنبوبة وهى ساخنة فى جفنة أو كأس صغير به حوالى ١٠ سم^{3} من الماء المقطر ، فتتشقق جدران الأنبوبة وتتكسر ويتفاعل ما تبقى بها من الصوديوم مع الماء مكوناً هيدروكسيد الصوديوم ويسخن المحلول الناتج بعد ذلك لدرجة الغليان لمدة قصيرة ثم يرشح لإزالة بقايا الزجاج وغيرها من المواد المتفحمة . ثم يؤخذ مقدار ٣ سم^{3} من الراشح الصافى فى أنبوبة اختبار ويضاف إليه ١ سم^{3} من محلول مشبع من كبريتات الحديدوز فى الماء الذى سبق تسخينه لدرجة الغليان وبذلك يتأكسد جزء منه إلى كبريتات الحديديك ويسخن المزيج لدرجة الغليان لمدة $\frac{1}{2}$ دقيقة لإتمام التفاعل. يبرد المحلول بعد ذلك ويضاف إليه بضع قطرات من حمض الهيدروكلوريك المركز (ويستحسن استعمال حمض الكبريتيك متوسط القوة ١ : ١) فإذا كانت المادة التى أجرى عليها الاختبار تحتوى على عنصر النتروجين فإنه فى هذه الحالة ينتج لون أزرق مخضر ، وإذا كان الاختبار قد أجرى بعناية فإنه يتكون أيضاً علاوة على اللون ، راسب أزرق (أزرق بروسيا) نتيجة لتكوين حديدوسيانيد الحديديك . أما إذا كان المركب العضوى خالياً من عنصر النتروجين فإذا المحلول يبقى — بعد إضافة الحمض — أصفر اللون .

ويمكن شرح ما يتم من تفاعلات فى هذه التجربة بالمعادلات الكيميائية التالية .

1. $Na + C + N \rightarrow NaCN$

2. $FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$

3. $Fe(OH)_2 + 6NaCN \rightarrow Na_4\ Fe(CN)_6 + 2Na\ OH$

4. $3Na_4Fe(CH)_6 + 2Fe_2\ (SO_4)_3 \rightarrow Fe\ [Fe(CN)_6]_3 + 6Na_2SO_4$

ثالثاً — الكشف عن الكبريت :

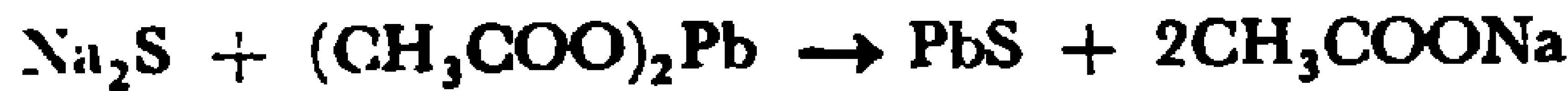
يعاد اختبار لاسان (صهر المادة العضوية مع فلز الصوديوم) أو يؤخذ ما تبقى من الراشح الصافى فى التجربة السابقة، ويجرى الكشف عن كبريتيد الصوديوم المتكون به ، بأحد الاختبارين التاليين ، أو بهما معاً .

(أ) يضاف مقدار صغير من محلول نتروبروسيد الصوديوم إلى مقدار صغير من الراشح حيث يتكون لون أرجوانى .

(ب) يضاف إلى جزء آخر من الراشح محلول خلات الرصاص . حيث يتكون كبريتيد الرصاص على هيئة راسب أسود .



$2Na + S \rightarrow Na_2S$



$Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbS + 2CH_3COONa$

رابعاً — الكشف عن الهالوجينات :

يكشف عن الهالوجينات فى المركبات العضوية بإحدى الطريقتين الآتيتين :

١ — اختبار بايلشتين :

يتلخص هذا الاختبار فى أنه إذا سخنت المادة المحتوية على أحد الهالوجينات فى ملامسة أكسيد النحاس فى لهب مصباح بنزن، فإنه يتكون هاليد النحاس ، الذى يضفى على لهب المصباح لوناً أزرق يميل إلى الاخضرار نتيجة لتطايره .

ويجرى الاختبار على النحو التالى :

يؤتى بسلك نحاسى سميك طوله حوالى ١٠ سم ويدفع أحد طرفيه فى فلينة لتقوم مقام المقبض . ثم يسخن الطرف الآخر للسلك فى لهب مصباح بنزن حتى يتأكسد ويخلو اللهب من أى لون . يغمس طرف السلك ، وهو ساخن . فى مقدار قليل من المادة المراد إجراء التجربة عليها . ويعاد تسخينه حيث يتلون لهب المصباح بلون أزرق . فى حالة احتواء المادة على أحد الهالوجينات .

ومما يجدر ملاحظته أن بعض المركبات العضوية التى تحتوى على عنصر النتروجين . ولا تحتوى على الهالوجينات . تعطى هذا الاختبار ، أى يتلون اللهب باللون الأزرق المشار إليه . وذلك نتيجة

لتكوين سيانيد النحاس المتطاير .

وعلى هذا لا يؤخذ بهذا الاختبار إلا إذا كان سالباً ، أى أنه يستخدم لنفى وجود أحد الهالوجينات بالمركب العضوى .

٢ ـ اختبار لاسان :

من المستحسن دائماً إجراء هذا الاختبار للكشف عن وجود الهالوجينات بالمركب العضوى على الوجه التالى :

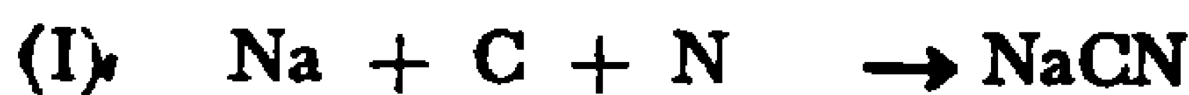
تعاد تجربة صهر المادة العضوية فى وجود فلز الصوديوم ، كما ذكر آنفاً ، ثم يؤخذ مقدار قليل من الراشح فى أنبوبة اختبار ، ويحمض بإضافة حمض النتريك المخفف ، ثم يضاف إليه محلول نترات الفضة فيتكون فى الحال راسب أبيض أو أصفر ، تبعاً لذرة الهالوجين الموجودة بالمادة العضوية .

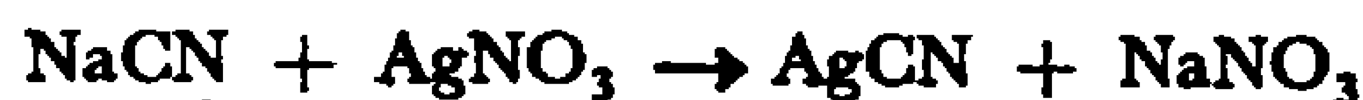

$$Na + Cl \rightarrow NaCl$$

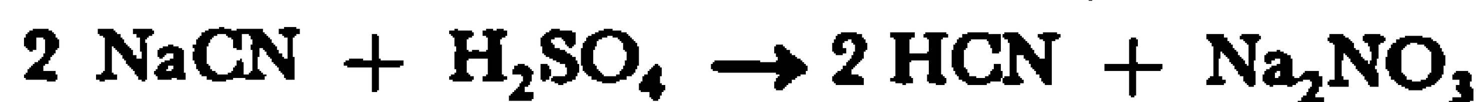

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

أما عند الكشف عن الهالوجينات بالمادة العضوية ، فى وجود أحد عنصرى النتروجين أو الكبريت أو كليهما معاً ، فإن الاختبار يعدل على النحو التالى :

يضاف إلى الراشح الناتج ، بعد صهر المادة العضوية مع فلز الصوديوم ، بضع سنتيمترات من حمض الكبريتيك المخفف ، ثم يغلى المحلول الناتج حتى ينقص حجمه إلى مقدار الثلث ، ثم يضاف إليه ، بعد تبريده ، حمض النتريك المخفف ، محلول نترات الفضة ، فإذا ظهر راسب من هاليد الفضة كان هذا دليلا على وجود الهالوجين — والمقصود بإجراء التجربة على هذا النحو المعدل ، هو التخلص من النتروجين على هيئة حمض الهيدروسيانيك المتطاير وإزالة الكبريت على هيئة كبريتيد الهيدروجين المتطاير ، وذلك قبل الكشف عن الهالوجينات ، وإلا تفاعل سيانيد الصوديوم أو كبريتيد الصوديوم الذى قد يوجد بالمحلول مع نترات الفضة معطياً راسباً قد يسبب اختفاء لون راسب هاليد الفضة .


$$(I) \quad Na + C + N \rightarrow NaCN$$


$$NaCN + AgNO_3 \rightarrow AgCN + NaNO_3$$


$$2\,NaCN + H_2SO_4 \rightarrow 2\,HCN + Na_2NO_3$$


$$(II) \quad 2\,Na + S \rightarrow Na_2S$$


$$Na_2S + 2\,AgNO_3 \rightarrow Ag_2S + 2\,NaNO_3$$


$$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + Na_2SO_4$$

ويمكن الكشف عن الهالوجينات فى وجود النتروجين أو الكبريت (أو كليهما) كما يلى :

يضاف إلى المحلول القلوى الناتج من صهر المادة العضوية مع فلز الصوديوم مقدار زائد من محلول نترات الفضة ، حيث تظهر رواسب تتكون من بعض أو كل المركبات التالية :



$AgCN, Ag_2S \ (AgOH \rightarrow Ag_2O), \ AgCI \ (AgCI \ (AgBr, \ AhI)$

ثم يضاف إلى هذه الرواسب قدر زائد من حمض النتريك المركز ، وعند التسخين تذوب جميع الرواسب المنوه عنها ، فيما عدا راسب هاليد الفضة فإنه لا يذوب .



$AgCN + 2\,HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + HCN$



$Ag_2S + 2\,HNO_3 \rightarrow 2\,AgNO_3 + H_2S$



$Ag_2S + 2\,HNO_3 \rightarrow 2\,AgNO_3 + H_2O$

أما إذا ذابت الرواسب بأجمعها عند معالجتها بالحمض ، كان هذا دليلا على عدم وجود الهالوجينات :

ومما يجب الإشارة إليه، أنه عند الكشف عن العناصر المشار إليها فى المركبات العضوية ، يكفى إجراء تجربة واحدة لصهر المادة العضوية مع فلز الصوديوم ويستخدم الراشح الناتج من هذه التجربة فى الكشف عن العناصر بالترتيب التالى :

النتروجين — الكبريت — الهالوجينات

خامساً — الكشف عن الفلزات :

فيما عدا الفلزات المتطايرة، مثل الزرنيخ والزئبق وما شاكلها ، فإن الفلزات الأخرى التى قد تدخل ضمن مكونات المركبات العضوية ، يكشف عنها بالطرق التحليلية المعتادة ، وذلك بعد صهر المادة عند درجة حرارة عالية، حيث يتحول الفلز إما إلى الأكسيد وإما إلى الكربونات، ثم يذاب الرماد المتخلف المحتوى على هذه المركبات فى حمض الهيدروكلوريك المخفف ، ويكشف فيه عن الفلز :

الباب الثامن

الكشف عن المركبات العضوية البسيطة

الهيدروكربونات

الهيدروكربونات مركبات عضوية تحتوى على عنصرى الكربون والهيدروجين فقط . وهى تنقسم إلى قسمين رئيسيين :

(أ) الهيدروكربونات العطرية ، وهى المركبات التى تحتوى على حلقة البنزول مثل البنزول والنافتالين والانثراسين . . . إلخ .

(ب) الهيدروكربونات الاليفاتية ، وهى مركبات مشبعة مثل البارافينات أو غير مشبعة مثل الاليفينات أو الاسيتيلينات ، كما أنها قد تكون على هيئة حلقات كما فى الهيدروكربونات الحلقية أو على هيئة سلسلة كما فى الهيدروكربونات غير الحلقية .

ومن أمثلة هذه الهيدروكربونات بعض نواتج تقطير البترول مثل الجازولين أو أثير البترول .

الهيدروكربونات العطرية

البنزول C_6H_6

الخواص الطبيعية :

البنزول سائل عديم اللون ، يغلى عند درجة ٨٠°م ، وينصهر عند درجة ٥,٥° م وهو لا يختلط بالماء (يذوب بنسبة ٠,٢٪) ولكنه يمتزج بجميع المذيبات العضوية — ويحترق البنزول بلهب مدخن مما يدل على وجود نسبة عالية من الكربون به ، ويستخدم البنزول كمذيب لبعض الدهون والصموغ والزيوت .

الخواص الكيميائية :

١ — اختبار التجمد :

ضع ١ سم³ من البنزول فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم بردها فى الماء المثلج ، ولاحظ تجمد البنزول

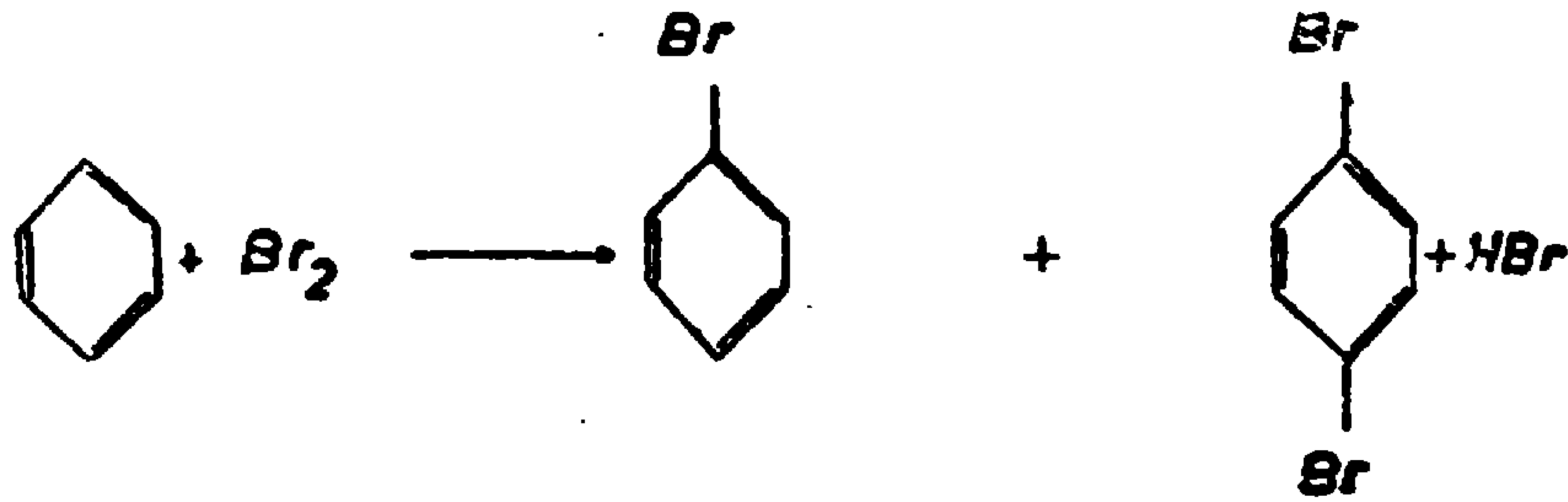
إلى جسم صلب عديم اللون — اترك الأنبوبة جانباً ، ولاحظ انصهار البنزول إلى سائل بمجرد تلففتها براحة اليد :

٢ ــ التأكسد والاختزال :

البنزول مركب ثابت إلى حد كبير ، فهو لا يسهل اختزاله ولا أكسدته بالطرق المعتادة .

٣ ــ تفاعل الهالوجينات :

يتفاعل كل من الكلور والبروم مع البنزول إما بالإضافة وذلك بإجراء التفاعل فى ضوء الشمس . أو بالاستبدال بواسطة استخدام حامل للهالوجين مثل برادة الحديد . وعلى وجه العموم يتفاعل البروم مع البنزول ببطء عنه فى حالة الكلور ، ويتكون الناتج بطريقة الاستبدال مركب برومو البنزول أوبارا — ثنائى برومو البنزول .

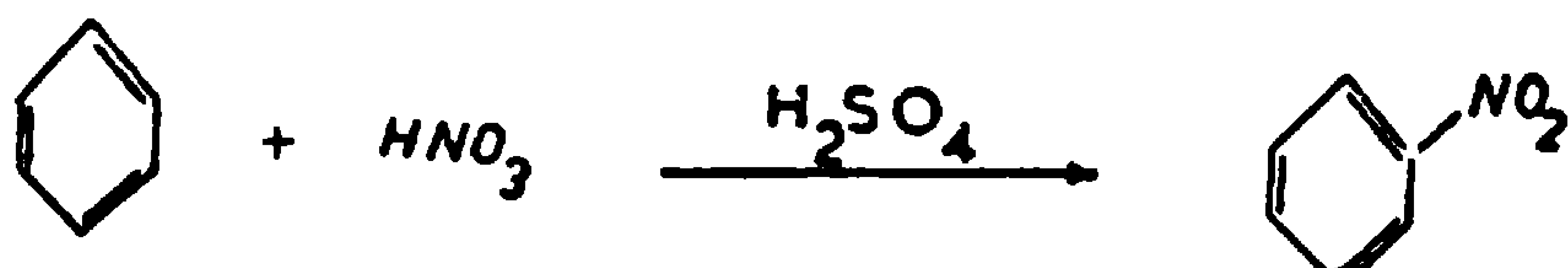


ضع ٢ سم^3 من البنزول فى قارورة جافة تحتوى على قليل من برادة الحديد ، ثم أضف بضع قطرات من البروم ($\frac{1}{3}$ سم^3) — لاحظ أن التفاعل يبدأ ببطء أولا ثم يسخن السائل فيشتد التفاعل مع تصاعد غاز بروميد الهيدروجين .

٤ ــ حمض النتريك المركز :

تتميز المركبات العطرية بسهولة تفاعلها نسبياً مع حمض النتريك المركز ، ويتلخص التفاعل فى أن تحل مجموعة أو أكثر من مجموعات النترو محل ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين بالمركب العطرى — تسمى هذه العملية النترتة .

وتستخدم هذه العملية للتفرقة بين المركبات العطرية والمركبات الأليفاتية ، ويعطى البنزول عند تفاعله مع حمض النتريك المركز فى وجود حمض الكبريتيك المركز ، مركب النتروبنزول فقط .



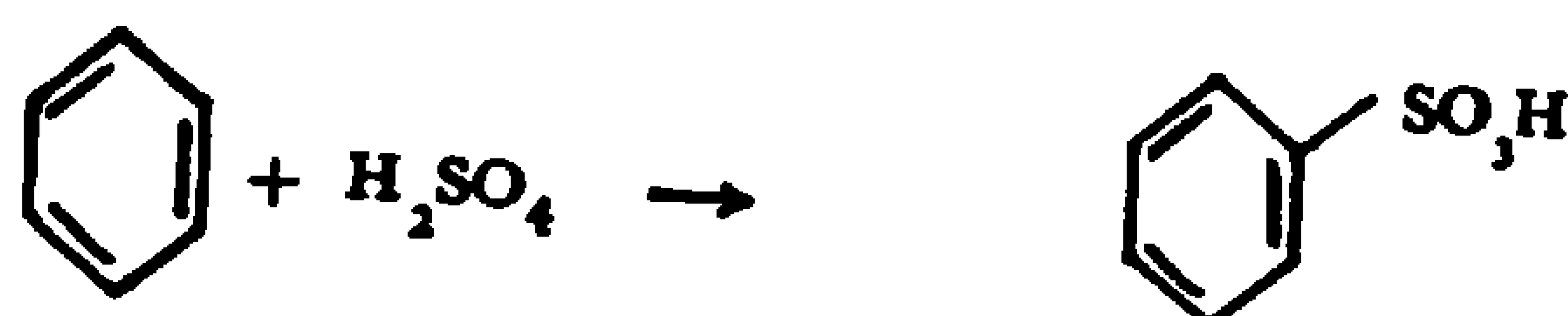
ويمكن باستخدام أحماض أكثر قوة ، وفى درجات حرارة أكثر ارتفاعاً إدخال مجموعة أخرى من مجموعات النترو ، وهى تدخل رئيسياً فى موضع الميتا بالنسبة للمجموعة الأولى :

أضف ١ سم٣ من البنزول تدريجياً إلى مخلوط من ٥ سم٣ من حمض النتريك المركز ، ٥ سم٣ من حمض الكبريتيك المركز مع رج المزيج جيداً — لاحظ ارتفاع حرارة المزيج (برد إذا لزم الأمر) — صب السائل فى كأس به حوالى ٥٠ سم٣ من الماء البارد ولاحظ انفصال النترو بنزول على هيئة زيت أصفر ثقيل (أثقل من الماء) .

٥ — حمض الكبريتيك المركز :

تتميز المركبات العطرية كذلك بسهولة تفاعلها مع الكبريتيك المركز ، وينتج عن هذا التفاعل أن تحل مجموعة أو أكثر من مجموعات السلفونيك محل ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين بالمركب العطرى وتسمى العملية بعملية السلفنة .

ويتفاعل البنزول مع حمض الكبريتيك المركز معطياً حمض البنزول سلفونيك .



ويمكن باستخدام حمض الكبريتيك المدخن إدخال مجموعة أخرى من مجموعة السلفونيك ، وهى تدخل كذلك فى موضع « الميتا » بالنسبة للمجموعة الأولى .

أضف ١ سم٣ من البنزول إلى ٥ سم٣ من حمض الكبريتيك المركز ، ثم سخن المزيج فوق حمام مائى (درجة ١٠٠° م) مستخدماً مكثف راد — لاحظ اختفاء طبقة البنزول ، برد السائل جيداً ثم صبه باحتراس فى كأس به ماء بارد ، ولاحظ تكون محلول متجانس ، وذلك لأن حمض البنزول سلفونيك يذوب فى الماء البارد .

عند استعمال حمض الكبريتيك المدخن تختفى طبقة البنزول سريعاً دون الحاجة إلى تسخين .

٦ — تكوين البكرات :

تكون أغلب الهيدروكربونات العطرية مركبات مزدوجة مع حمض البكريك تعرف بالبكرات ولا يمكن فصل بكرات البنزول إلا بصعوبة كبيرة ، وهى لذلك لا تستخدم فى الكشف والتعرف على مركب البنزول .

الطولوين $C_6H_5.CH_3$

الطولوين سائل عديم اللون ، ذو رائحة خاصة مميزة ، وهو يغلى عند ١١٠° وينصهر عند — ٩٣° م ، وهو لا يختلط بالماء ، ويمتزج بالمذيبات العضوية . وهو يشبه البنزول فى أنه أخف من الماء ، ويشتعل بلهب مدخن ، وفى أنه يستعمل كمذيب لكثير من المواد العضوية .

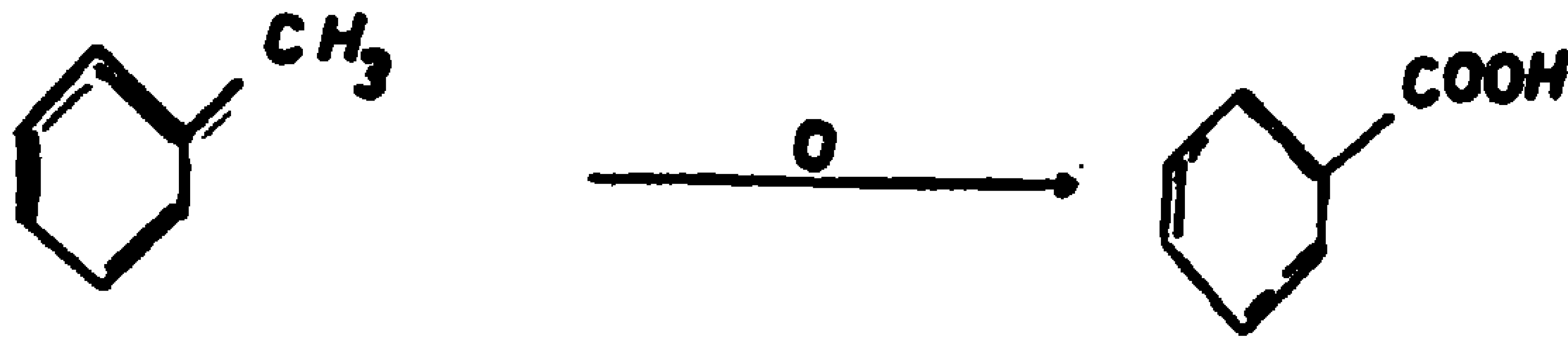
الخواص الكيميائية :

١ — اختبار التجمد :

لا يتجمد الطولوين بسهولة كما فى حالة البنزول ، بل يحتاج الأمر إلى خفض درجة الحرارة إلى — ٩٣° م ، ويستخدم هذا الاختبار للتفرقة بين الطولوين والبنزول .

٢ — التأكسد والاختزال :

لا تتأثر نواة البنزول فى مركب الطولوين سواء بالاختزال أو التأكسد وهو يشبه فى ذلك مركب البنزول — ولكن تتأثر مجموعة المثيل الموجودة فى الطولوين ببعض المواد المؤكسدة ، فهى تتحول مثلا إلى مجموعة الكربوكسيل فى وجود أكسيد الكروميك وحمض الخليك أو فى وجود ثانى كرومات البوتاسيوم وحمض الكبريتيك ، أى أن الطولوين يتأكسد إلى حمض البنزويك .

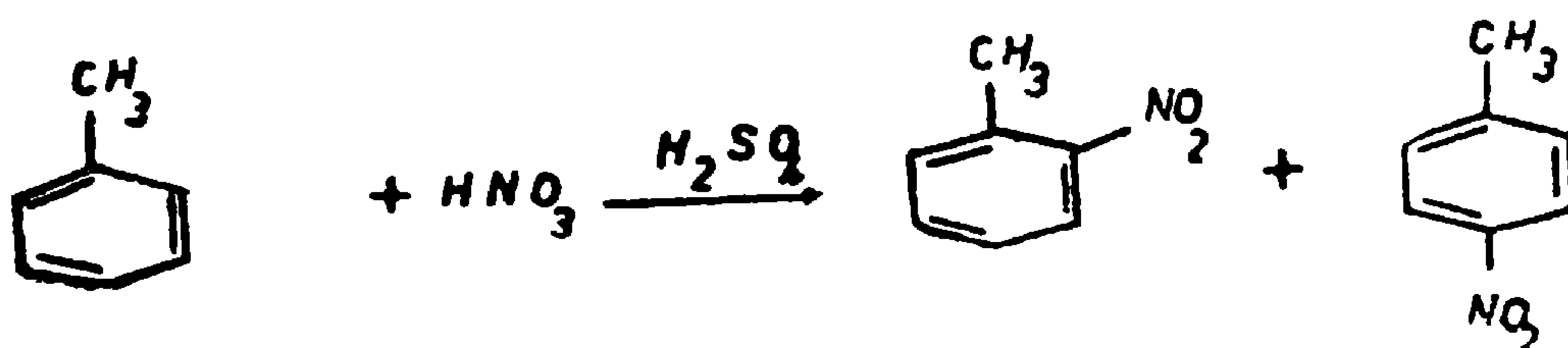


أضف ٢ سم٣ من الطولوين إلى المحلول الناتج من إذابة ٦ جم من ثانى كرومات البوتاسيوم فى ١٥ سم٣ من حمض الكبريتيك المركز (أو ٥ جم من أكسيد الكروميك فى ٢٠ سم٣ من حمض الخليك ، ثم سخن المزيج الناتج باستعمال مكثف راد لمدة ثلاث ساعات — تخلص من الزيادة من من ثانى كرومات البوتاسيوم بامرار غاز ثانى أكسيد الكبريت ثم عادل المحلول بمعالجته بمحلول مشبع من كربونات الصوديوم (يجب الإحتراس) .

ركز المحلول القلوى الناتج ، ثم حمضه بحمض الكبريتيك المخفف ، ورشح الصلب الناتج ، وعين درجة انصهاره (ينصهر حمض البنزويك عند ١٢١°) .

٣ – حمض النتريك المركز :

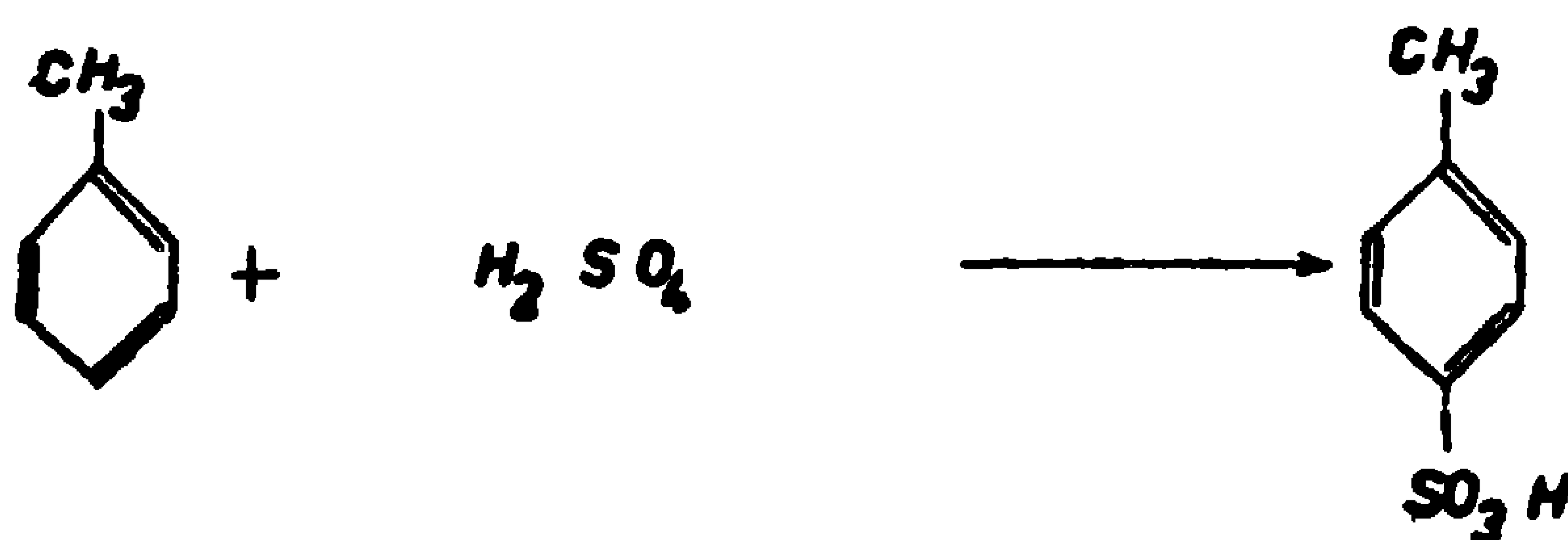
يتفاعل حمض النتريك المركز في وجود حمض الكبريتيك المركز معطياً مخلوطاً من مركبي أورثو – وبارا – نترو الطولوين .



أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من الطولوين تدريجياً إلى مخلوط من ٣ سم^3 من حمض النتريك المركز و ٣ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز مع رج المزيج جيداً وتبريده . سخن المخلوط بعد ذلك تدريجياً لمدة $\frac{1}{2}$ دقيقة ، ثم برده مرة أخرى ، وصبه في كأس به ماء بارد (حوالى ٥٠ سم^3) ، ولاحظ انفصال النترو طولوين على هيئة زيت أصفر .

٤ – حمض الكبريتيك المركز :

يتفاعل الطولوين مع حمض الكبريتيك المركز بالاستبدال ، حيث تحل مجموعة السلفونيك محل ذرة من الهيدروجين لتكوين حمض بارا – طولوين سلفونيك ، ويجرى التفاعل بتسخين الحمض المركز مع زيادة من الهيدروكربون، بحيث يتصاعد الماء الناتج في التفاعل مع الزيادة من الهيدروكربون ويستخدم في هذه العملية جهاز خاص لفصل الماء .



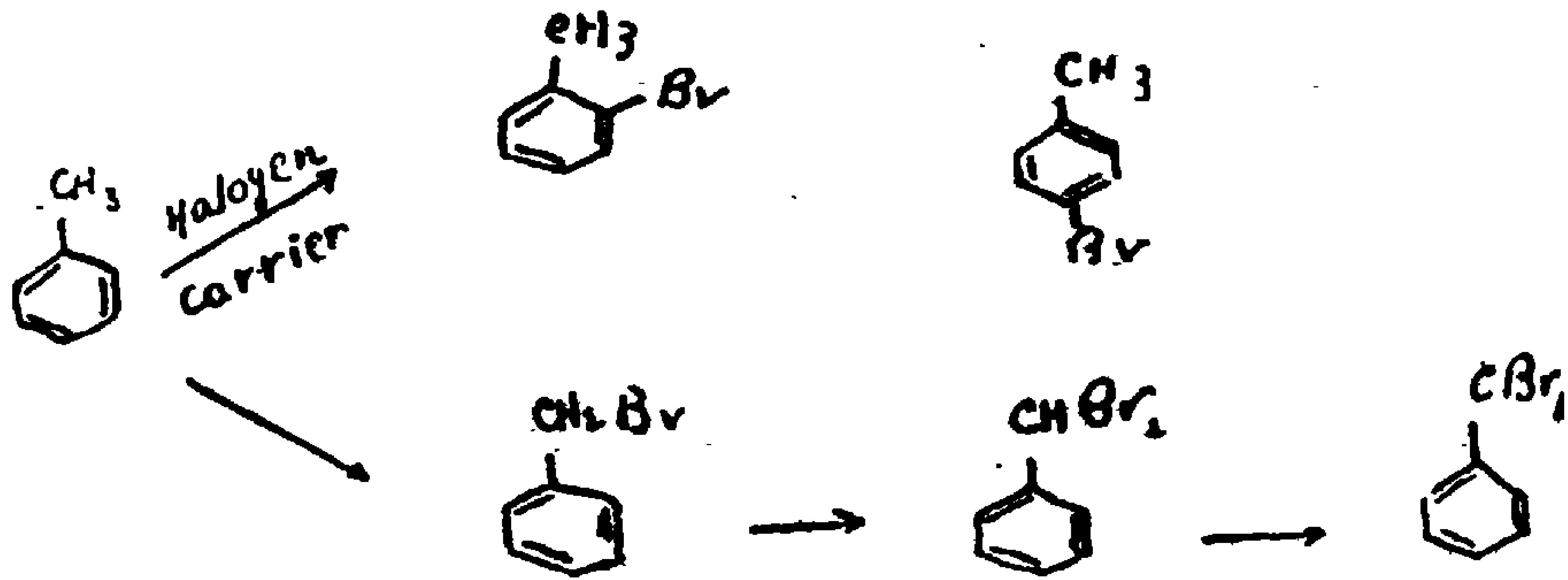
سخن لدرجة الغليان مخلوطاً من ٤٠ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز ، ٢٠٠ سم^3 من الطولوين في الجهاز الخاص بذلك وذلك لمدة خمس ساعات حيث يتجمع في جهاز فصل الماء حوالى ١٨ سم^3 من الماء .

قطر الزيادة من الطولوين، ثم أضف إلى المادة المتبقية حوالى ١٢,٥ سم٣ من الماء حيث تتحول إلى مادة متصلبة متبلرة من هيدرات حمض بارا – طولوين سلفونيك الذى يمكن إعادة تبلرها من كمية صغيرة من الماء حيث تنصهر عند درجة ٩٢°م (الناتج حوالى ٩٢ جم).

٥ – تفاعل الهالوجينات :

يتفاعل كل من البروم والكلور مع الطولوين، إما بالاستبدال فى نواة البنزول أو فى المجموعة الجانبية وهى مجموعة المثيل.

ويتم الاستبدال فى نواة البنزول بفعل الهالوجينات فى وجود إحدى المواد حاملة الهالوجين مثل كلوريد الحديديك أو اليود أو ثانى الألومنيوم والزئبق، وينتج فى هذه الحالة أورثو – وبارا – برومو الطولوين



أما فى وجود الضوء، وفى غياب العوامل المساعدة أو برفع درجة الحرارة (الغليان) فإن الهالوجينات تتفاعل مع مجموعة المثيل حيث تحل ذرة أو أكثر من الهالوجين محل ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين بها معطية بروميد البنزيل أو بروميد البنزال أو ثلاثى برومو البنزول.

٦ – تكوين البكرات :

يعطى الطولوين مركباً مزدوجاً مع حمض البكريك يسمى البكرات، ولكن يصعب فصل هذا المركب.

النفثالين $C_{10}H_8$

الخواص الطبيعية :

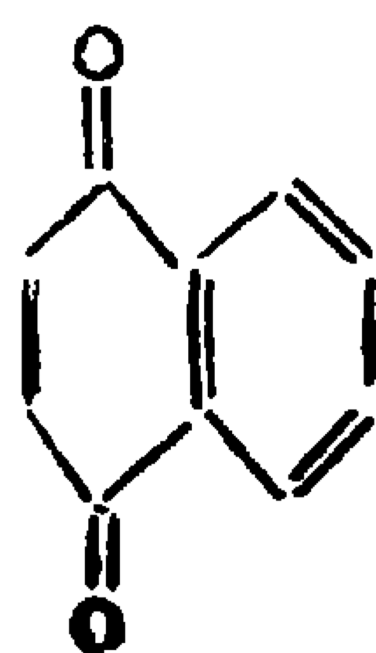
النفثالين مادة صلبة بيضاء ذات رائحة خاصة مميزة تشبه رائحة القطران ، وهو ينصهر عند ٨٠°م ويغلى عند ٢١٨°م . والنفثالين يتطاير فى درجات حرار أقل من درجة انصهاره وهو لذلك سهل التسامى — وهو لا يذوب فى الماء ، سهل الذوبان فى البنزول والكحول والأثير ، كما أنه يشتعل بلهب مدخن مثل البنزول والطولوين ، وهو ينتج صناعياً من قطران الفحم ؛

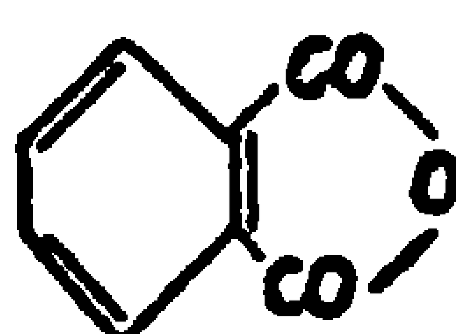
الخواص الكيميائية :

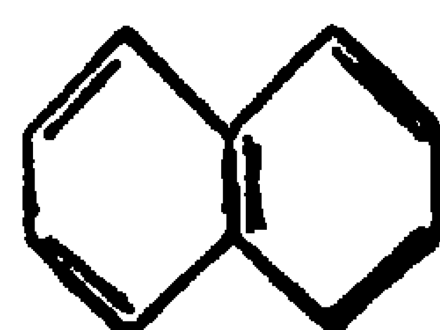
١ — الأكسدة :

تتأثر المركبات العطرية التى تحتوى على أكثر من حلقة من حلقات البنزول ببعض المواد المؤكسدة بسهولة نسبياً عنها فى حالة مشتقات البنزول نفسه فمثلا يتحول النافثالين فى وجود المواد المؤكسدة إلى انديد حمض الفثاليك أو حمض الفثاليك نفسه ، وأحياناً إلى النافثوكوينون ؛

فيتأكسد النفثالين فى وجود حمض الكبريتيك ، وكبريتات الزئبقيك إلى حمض أو أنديد الفثاليك ، فى حين يتأكسد إلى مركب النافثوكوينون بواسطة حمض الكروميك فى وجود حمض الخليك .





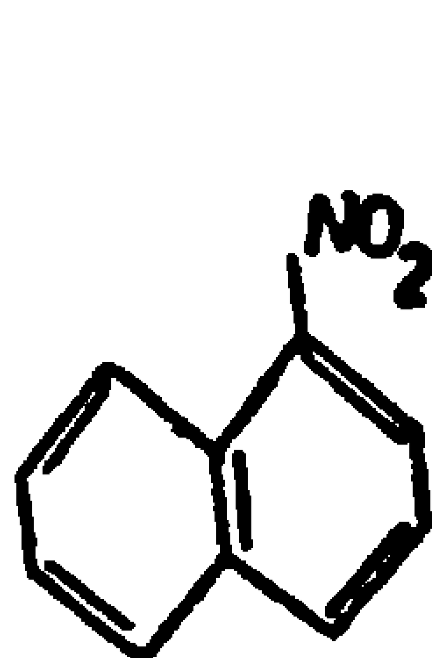


ولا يستخدم هذا التفاعل للكشف عن النافثالين .

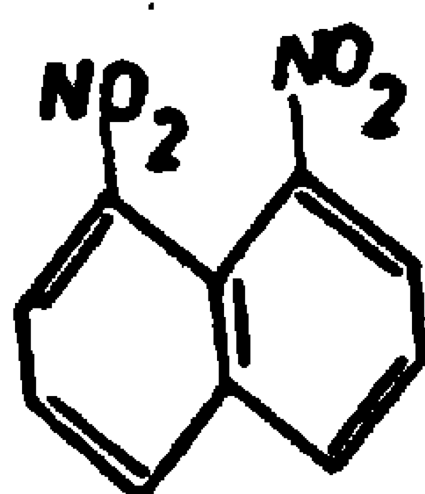
٢ — حمض النتريك المركز :

يتفاعل حمض النتريك المركز ، فى وجود حمض الكبريتيك المركز من النافثالين حيث يتكون مركب ألفا — نترونافثالين ويمكن إدخال مجموعة أخرى من مجموعات النترو فى نواة النافثالين

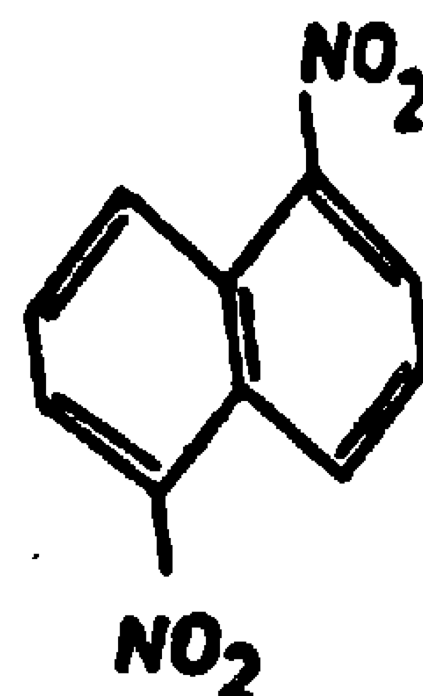
لتكوين ثنائى نترو النافثالين، وذلك بفعل مزيد من حمض النتريك والكبريتيك المركزين تحت بعض الظروف الخاصة .



الفا – نتر ونافثالين



١ : ٨ – ثنائى نتر ونافثالين

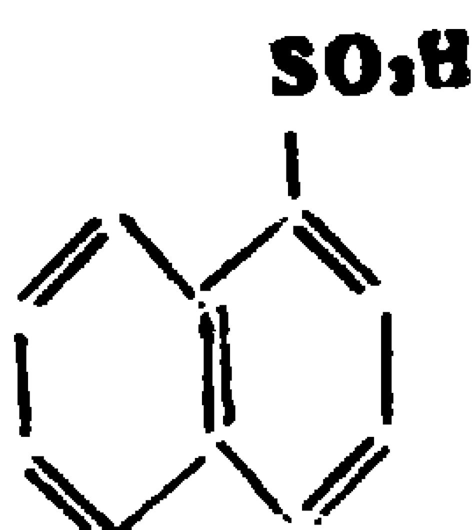


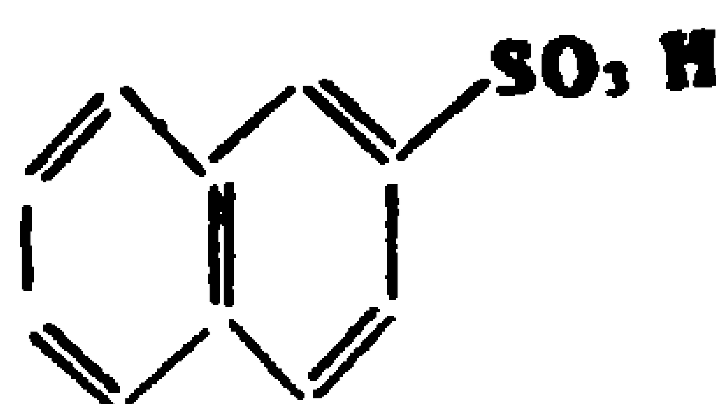
١ : ٥ – ثنائى نتر ونافثالين

أذب ، بالتسخين $\frac{1}{2}$ جم من النافثالين فى ٣ سم٣ من حمض الخليك الثلجى ثم برد المحلول الناتج – أضف ١ سم٣ من حمض النتريك المركز ، ثم سخن المحلول باحتراس لمدة حوالى دقيقة – برد المحلول ، ثم صبه فى كأس به ٢٥ سم٣ ماء ، لاحظ انفصال مركب النترو ذى اللون الأصفر :

٣ – حمض الكبريتيك المركز :

يتفاعل النافثالين مع حمض الكبريتيك المركز معطياً حمض النافثالين سلفونيك ويعتمد الموضع الذى تدخل فيه مجموعة حمض السلفونيك على الحرارة التى يجرى عندها التفاعل ، فمثلا ينتج حمض ألفاً – نافثالين سلفونيك من تفاعل النافثالين مع حمض الكبريتيك المركز عند درجة حرارة تتراوح بين ٥٠ – ٨٠° م فى حين ينتج حمض بيتاً – نافثالين سلفونيك فى درجات حرارة أعلى من ذلك .





أضف ٤٠ جم من حمض الكبريتك المركز تدريجياً إلى ٢٥ جم من النافثالين عند درجة حرارة ١٦٠°م واحتفظ بدرجة الحرارة عند هذا الحد لمدة عشر دقائق . اترك المخلوط جانباً ليبرد قليلا، ثم صبه باحتراس فى كأس يحتوى على ٣٠٠ سم٣ من الماء البارد . برد المحلول الناتج جيداً ، ولاحظ انفصال حمض بيتاً – نافثالين سلفونيك على هيئة هيدرات صلبة. ويمكن إعادة تبلور

الحمض بإذابته فى $\frac{1}{2}$ وزنه من الماء عند ٣٠٠°م وإضافة $\frac{1}{6}$ وزنه من حمض الهيدروكلوريك المركز (درجة انصهار حمض بيتا — نافثالين سلفونيك ٨٣°م) .

٤ — تكوين البكرات :

يكون النافثالين مع حمض البكريك مركباً مزدوجاً أصفر اللون .



$C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3\ OH$

كون محلولا مركزاً من حمض البكريك فى الاستيون البارد ، ثم كون محلولا مركزاً آخر من النافثالين فى الاسيتون أيضاً أضف كميات متكافئة من المحلول الأول إلى المحلول الثانى (حوالى ٢ سم^٣ من كل منهما) ثم رج المحلول الناتج جيداً ، واتركه جانباً لمدة حوالى دقيقة — لاحظ إنفصال بلورات إبرية صفراء من بكرات النافثالين .

الانثراسين

الخواص الطبيعية :

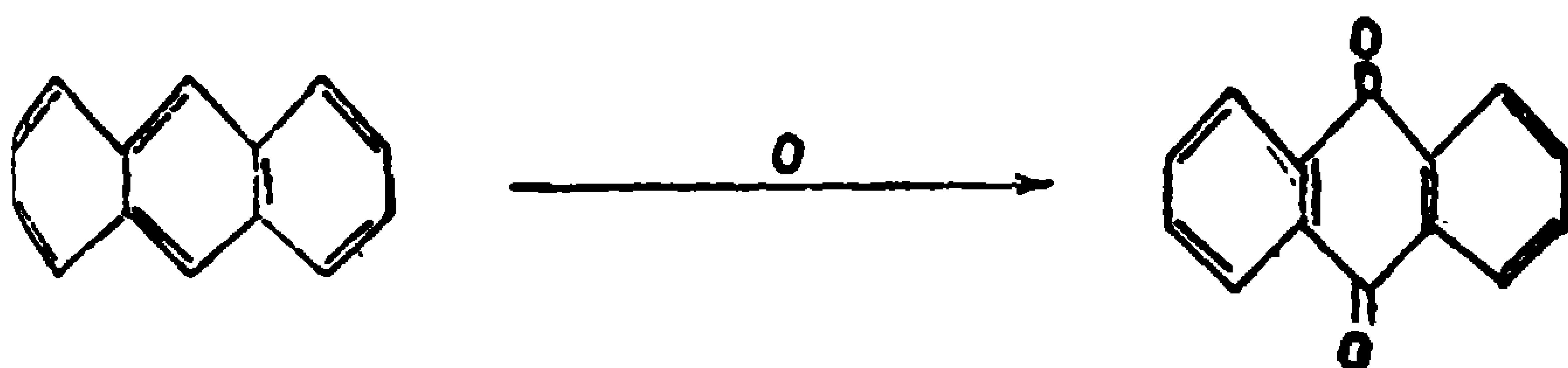
الانثراسين مادة صلبة توجد على هيئة بلورات عديمة اللون تتألق بلون باهت يميل إلى الزرقة ، وهو ينصهر عند ٢١٣° م ويغلى عند ٣٥١° م والانثراسين لا يذوب فى الماء ويذوب بقلة فى أغلب المذيبات العضوية — وإن كان سهل الذوبان إلى حد ما فى البترول .

ويستخدم الانثراسين وبعض مشتقاته فى صناعة الأصباغ .

الخواص الكيميائية :

١ — الأكسدة :

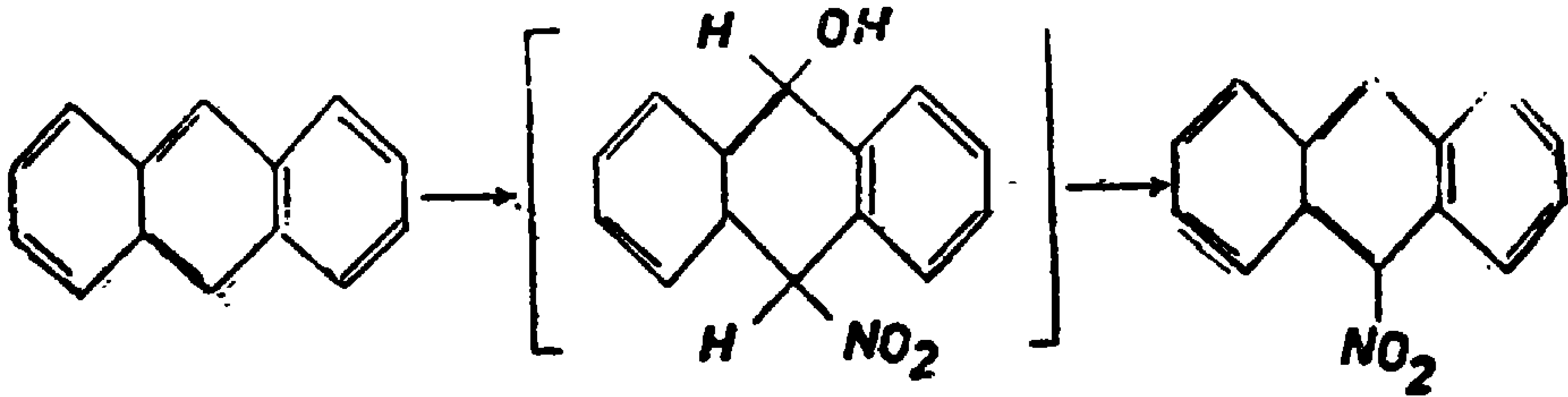
يتأكسد الانثراسين بسهولة نسبياً ، إلى مركب الانثراكينون . وذلك فى وجود بعض المواد المؤكسدة مثل حمض الكروميك فى وجود حمض الخليك .



أذب ٣ جم من الانثراسين المسحوق جيداً فى حوالى ١٤٠ سم٣ من حمض الخليك الثلجى . وذلك بالتسخين لدرجة الغليان باستعمال مكثف راد – جهز محلولا من ٣٠ جم من أكسيد الكروميك فى مخلوط من ١٥ سم٣ من الماء و ٢٥ سم٣ من حمض الخليك، ثم أضف هذا المحلول على قطرات إلى المحلول الأول الساخن فى درجة الغليان . استمر فى غليان المحلول لمدة ٦٠ دقيقة ثم صبه فى كأس يحتوى على حوالى ٥٠٠ سم٣ من الماء البارد – رشح الانثراكينون الناتج واغسله جيداً بالماء، ثم بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف ، ثم بالماء مرة أخرى وعين درجة انصهاره (٢٧٧°م) .

٢ – حمض النتريك المركز :

بخلاف كل من البنزول والطولوين والنافثالين التى تتفاعل بسهولة مع حمض النتريك المركز لا يتفاعل الانثراسين مع هذا الحمض تحت الظروف المعتادة للتفاعل ؛ ولو أنه يدخل مع حمض النتريك فى بعض التفاعلات التى تنتهى بتكوين ٩ – نترو الانثراسين .



وعلى وجه العموم . لا يستخدم هذا الاختبار للكشف عن الانثراسين ، وذلك لصعوبة إدخال مجموعة النترو به .

٣ – حمض الكبريتيك المركز :

يتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع الانثراسين عند درجات الحرارة المنخفضة نسبياً ليعطى حمض-ألفاً – سلفونيك .

٤ – تكوين البكرات :

يكون الانثراسين مع حمض البكريك مركباً مزدوجاً أحمر اللون :



$$C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$$

يسمى بكرات الانثراسين ، وهى أكثر ذوباناً من بكرات النافثالين .

جهز محلولا مركزاً من الانثراسين فى الاسيتون الساخن (٢ سم٣)، ثم أضف إليه على قطرات محلولا مركزاً بارداً من حمض البكريك فى الاسيتون أيضاً ، ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر (يجب مراعاة عدم إضافة زيادة من محلول حمض البكريك) سخن المحلول الناتج فوق حمام مائى لعدة ثوان ، ثم صبه فى جفنه أو زجاجة ساعة — لاحظ بعد فترة تكون بلورات حمراء من بكرات الانثراسين .

وجود زيادة من أى من المركبين ، سواء حمض البكريك أو الانثراسين يترتب عنه تغير لون البكرات (تبقى مشوبة باللون الأصفر) .

الكحولات

يطلق لفظ « الكحول » على المركبات العضوية التى تحتوى على مجموعة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل (OH). بشرط أن ترتبط هذه المجموعة بذرة من الكربون لاتحمل أى نوع آخر من الذرات خلاف الهيدروجين .

وتنقسم الكحولات إلى كحولات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الهيدروكسيل تبعاً لعدد مجموعات الهيدروكسيل الموجودة بالكحول . والكحولات بوجه عام تتفاعل مع معدن الصوديوم لتكوين كحولات الصوديوم وتتفاعل مع الأحماض لتكوين الاسترات .

الكحول المثيلى CH_3OH

الخواص الطبيعية :

الكحول الميثيلى عبارة عن سائل عديم اللون ذى رائحة شبيهة برائحة الكحول الاثيلى ، وهو يمتزج بكل من الماء والكحول الايثيلى بجميع النسب . والكحول المثيلى ذو تأثير سام ، أشد من الكحول الاثيلى وهو يسبب فقدان الإبصار قبل وقوع الوفاة .

الخواص الكيميائية :

١ — التأكسد :

يتأكسد الكحول المثيلى معطياً مركب الفورمالدهيد أولا ، ثم حمض الفورميك .



ويمكن أكسدة الكحول الميثيلي إما بواسطة سلك ساخن من النحاس أو بواسطة مخلوط من حمض الكبريتيك وثاني كرومات البوتاسيوم أو بفعل محلول برمنجانات البوتاسيوم المحمضة .

(أ) سخن قليلا من الكحول المثيلي في أنبوبة اختبار حتى يبلغ درجة الغليان ، ثم سخن سلك حلزوني من النحاس في اللهب (حتى يتأكسد النحاس إلى أكسيد نحاس) . واغمسه وهو ساخن في الكحول . أعد هذه التجربة عدة مرات . ولاحظ رائحة الفورماليدهيد النفاذة .

ويمكن الكشف على الفورمالدهيد المتكون كما يلي :

أضف إلى محلول الكحول الذى سبق أكسدته بضع قطرات من محلول الريزورسينول المخفف . ثم أضف باحتراس حوالى ٢ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز بحيث يتزلق الحمض على جدار الأنبوبة مكوناً طبقة بقاع الأنبوبة – لاحظ تكون حلقة حمراء بنفسجية عند سطح الانفصال التي سريعاً ما تتحول إلى راسب أبيض يتغير لونه تدريجياً حتى يصبح بنفسجياً مائلا إلى الاحمرار .

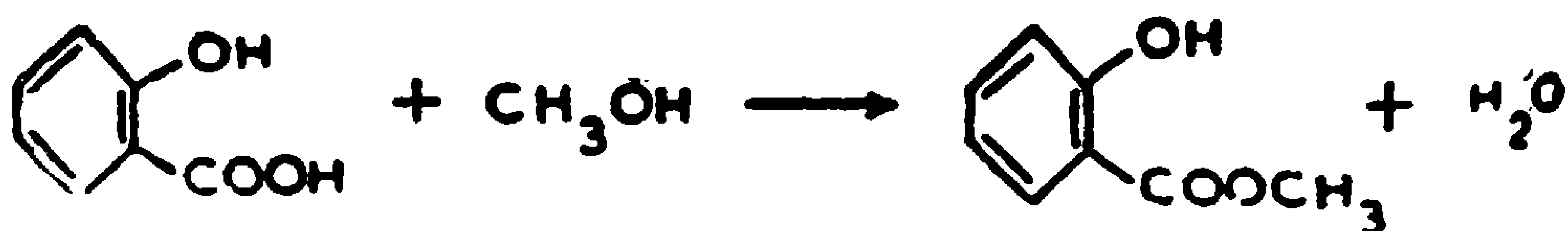
(ب) ضع في أنبوبة اختبار ١ سم^3 من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم و $\frac{1}{2}$ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز – برد المزيج المتكون تحت ماء الصنبور ، ثم $\frac{1}{2}$ سم^3 من الكحول المثيلي. وسخن بلطف :

لاحظ تصاعد رائحة الفورماليدهيد النفاذة ، واخضرار لون المحلول .

(ح) أضف بضع نقط من الكحول المثيلي إلى محلول محمض من برمنجنات البوتاسيوم – سخن المخلوط ، ولاحظ تصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون (الكحول الأثيلي لا ينتج عنه غاز ثاني أكسيد الكربون) .

٢ – تكوين الأستر :

يتفاعل الكحول المثيلي مع الأحماض في وجود كاشف ماص للماء لتكوين الاسترات ويستخدم أستر سالسيلات الميثيل الناتج عن تفاعل الكحول المثيلي مع حمض الساليسيليك والذى تشبه رائحته زيت الكافور في الكشف عن وجود الكحول الميثلي .



ضع ١ سم^3 من الكحول المثيلى فى أنبوبة اختبار جافة، ثم أضف إليه $\frac{1}{2}$ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز وحوالى نصف جرام من حمض الساليسيك (أو أحد أملاحه) وسخن المحلول تسخيناً هيناً لمدة حوالى دقيقتين، ثم برد تحت ماء الصنبور صب السائل فى كأس صغير تحتوى على محلول بيكربونات الصوديوم ، ولاحظ الرائحة الخاصة لاسترساليسيلات المثيل .

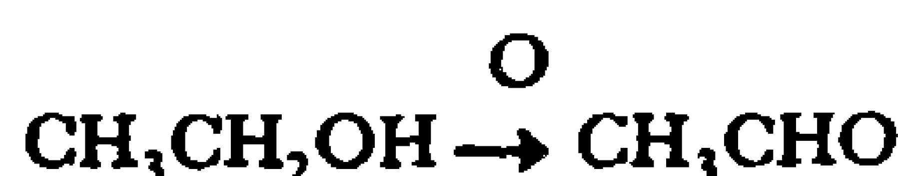
الكحول الاثيلى CH_3CH_2OH

الخواص الطبيعية :

الكحول الأثيلى عبارة عن سائل عديم اللون ، ذى طعم لاذع ، ورائحة مستساغة ، وهو يمتزج بكل من الكحول المثيلى والماء بجميع النسب .

الخواص الكيميائية :

يتأكسد الكحول الأثيلى فى وجود بعض العوامل المؤكسدة متوسطة القوة معطياً مركب الاسيتالدهيد .



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3CHO$$

أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز إلى محلول متوسط القوة من ثانى كرومات البوتاسيوم . ثم برد المزيج تحت ماء الصنبور ، أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من الكحول الأثيلى ، ثم سخن تسخيناً هيناً ، ولاحظ تصاعد رائحة الاسيتالدهيد النفاذة .

٣ ــ حمض الكبريتيك المركز :

عند خلط حمض الكبريتيك المركز بالكحول الأثيلى يتكون فى التو المركب المسمى كبريتات الأثيل الهيدروجينية ــ وعند إضافة زيادة من حمض الكبريتيك المركز يتصاعد غاز الأثيلين بالتسخين .



$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CH_2HSO_4 \rightarrow CH_2 = CH_2$$

ضع ١ سم^3 من الكحول الأثيلى فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف إليه ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز ــ لاحظ ارتفاع درجة حرارة المزيج نتيجة لتكون كبريتات الأثيل الهيدروجينية ــ

أضف زيادة من حمض الكبريتيك المركز (حوالى ٣ سم٣) ثم سخن ، لاحظ تصاعد غاز (عبارة عن غاز الإثيلين وغاز ثانى أكسيد الكبريت . . إلخ) .

تكوين الأستر :

تتفاعل الأحماض الضعيفة ، مثل حمض الخليك مع الكحول الأثيلى ببطء جداً حتى أنه لا يظهر أى تغيير محسوس فى مدى عدة ساعات– وتزداد سرعة التفاعل فى وجود الأحماض القوية مثل حمض الكبريتيك المركز ، غاز كلوريد الهيدروجين ، وسريعاً ما يصل التفاعل إلى حالة الاتزان .



$$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

ضع فى أنبوبة اختبار ١ سم٣ من كل من حمض الخليك والكحول الأثيلى (أو كمية صغيرة من خلات الصوديوم) ثم أضف ½ سم٣ من حمض الكبريتيك المركز – سخن المخلوط الناتج فوق حمام مائى لمدة دقيقتين ، ثم صب المحلول فى كأس به محلول مخفف من بيكربونات الصوديوم ، ولاحظ تصاعد الرائحة العطرية المميزة لاستر خلات الاثيل .

٤ – تفاعل اليودوفورم .

يتفاعل الكحول الاثيلى مع الهالوجينات فى وجود القلويات أو مع محلول الهيبوكلوريت ... إلخ معطياً الكلورفورم أو البروموفورم أو اليودوفورم تبعاً لنوع الهالوجين المستخدم ، فبتفاعل اليود مثلا مع الكحول « اليودوفورم » .



$$CH_3\ CH_2\ OH \xrightarrow[NaOH]{I_2} CH_3\ I + H.COONa$$

أضف ٣ سم٣ من محلول اليود فى يوديد البوتاسيوم لم إلى ١ سم٣ من الكحول ثم أضف إلى المحلول الناتج محلول هيدروكسيد الصوديوم قطرة قطرة حتى يتحول لون المحلول إلى اللون الأصفر – سخن المحلول فوق حمام مائى لمدة خمس دقائق ثم اتركه ليبرد تدريجياً – لاحظ تكون راسب متبلر من اليودوفورم الذى يتميز برائحته الخاصة .

ويستخدم هذا التفاعل فى التفرقة بين الكحول الميثيلى والكحول الاثيلى ، حيث لا يعطى الكحول الميثيلى هذا التفاعل :

الكحول الإميلى (الأيسو)



$$CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH \quad (C_5H_{11}OH)$$

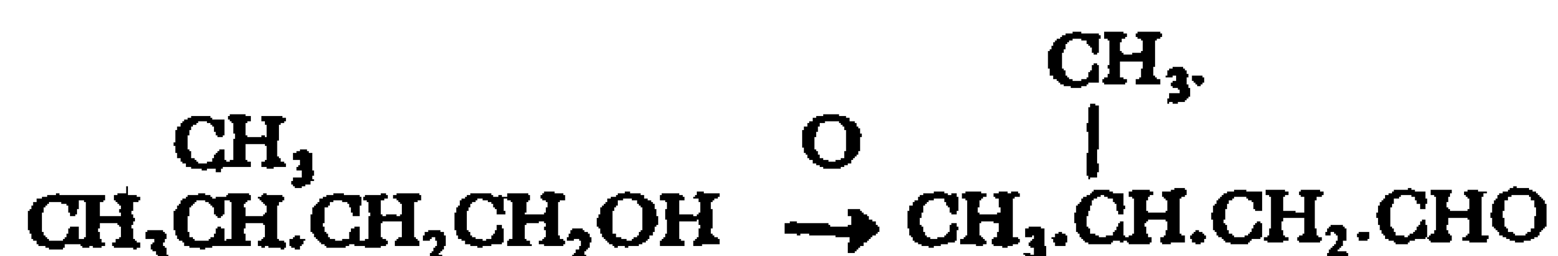
الخواص الطبيعية :

الكحول الإميلى كحول أولى أحادى الهيدروكسيل - وهو سائل ذو طعم لاذع يغلى عند ١٣١,٦°، ويذوب بقلة فى الماء (بنسبة حوالى ٢٪ عند درجة ١٥°م) — ويستخدم الكحول الإميلى فى تحضير خلات الإميل التى تستعمل كمذيب فى صناعة السليولويد ، واسترات السليولوز ، ويستخدم كذلك فى تحضير نتريت الأميل الذى يستخدم فى الطب ، كما يستخدم الكحول الإميلى أيضاً فى صناعة الأيسوبرين الذى يمكن تحويله إلى المطاط الصناعى .

الخواص الكيميائية :

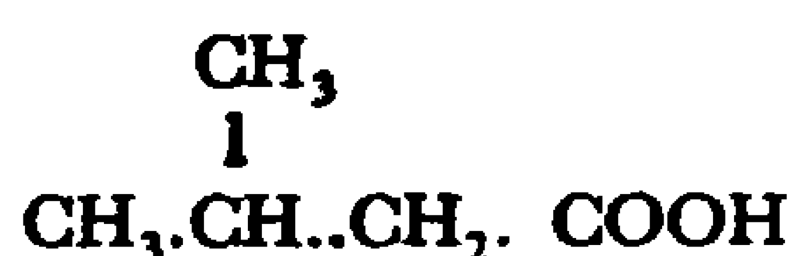
١ — التأكسد :

يتأكسد الكحول الإميلى الأيسو فى وجود بعض المواد المؤكسدة متوسطة القوة معطياً الالدهايد المقابل المسمى « الايسوفالير الدهيد » .



$$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3.CH(CH_3).CH_2.CHO$$

ويمكن لهذا الالدهيد أن يتأكسد — فى وجود زيادة من المادة المؤكسدة متحولا إلى حمض الأيسوفاليريك :



$$CH_3.CH(CH_3).CH_2.COOH$$

أضف بضع قطرات من الكحول الأميلى إلى ٢ سم³ من محلول برمنجنات البوتاسيوم ثم سخن المزيج لعدة دقائق فوق حمام — لاحظ تصاعد رائحة مركب الأيسو فالير الدهيد المستساغة — سخن المزيج بضع دقائق أخرى فوق حمام مائى أيضاً ، ولاحظ تصاعد رائحة حمض الأيسو فاليريك التى تشبه رائحة الجبن الفاسد .

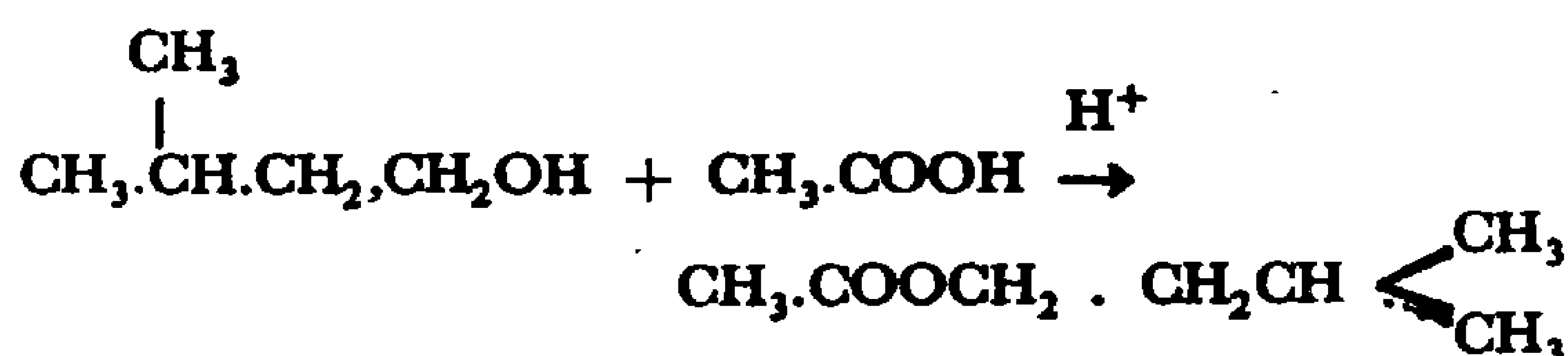
٢ ـ حمض الكبريتيك المركز :

يذوب الكحول الإميلى فى حمض الكبريتيك المركز ، وترتفع درجة حرارة المزيج .

ضع ١ سم٣ من الكحول الأميلى فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف إليه ١ سم٣ من حمض الكبريتيك المركز ولاحظ ارتفاع درجة حرارة المزيج واختفاء طبقة الكحول – سخن المحلول الناتج ولاحظ ظهور لون أحمر – بنى .

٣ ـ تكوين الأستر :

يتفاعل الكحول الأميلى مع الأحماض العضوية مثل حمض الخليك لتكوين الأسترات . وتزداد سرعة التفاعل فى وجود الأحماض القوية مثل حمض الكبريتيك المركز ، أو غاز كلوريد الهيدروجين .



$$CH_3.\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}H.CH_2.CH_2OH + CH_3.COOH \xrightarrow{H^+} CH_3.COOCH_2\ .\ CH_2CH \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$$

ضع $\frac{1}{2}$ سم٣ من كل من حمض الخليك والكحول الأميلى فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف قطرتين من حمض الكبريتيك المركز – سخن المخلوط بضع دقائق فوق حمام مائى ، ثم صب المحلول الناتج فى كأس به محلول مخفف من بيكربونات الصوديوم ولاحظ تصاعد رائحة استرخلات الإميل العطرية والتى تشبه رائحة الموز .

كحول الألايل



$$CH_2 = CH.\ CH_2OH$$

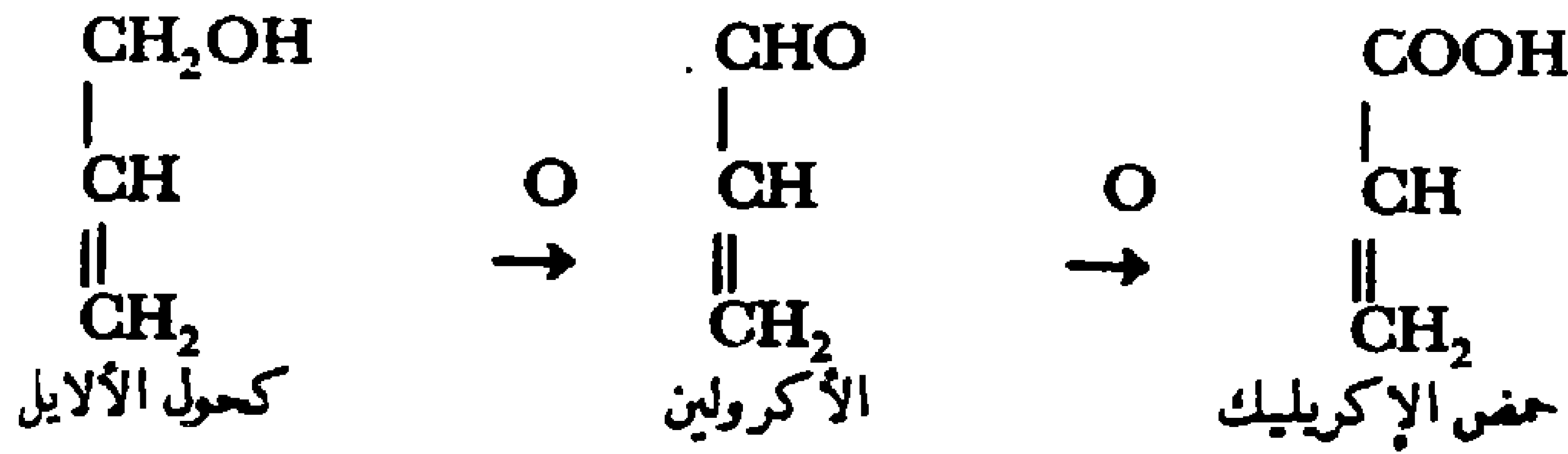
الخواص الطبيعية :

كحول الألايل كحول أولى أحادى الهيدروكسيل يحتوى على رابطة مزدوجة ، وهو بهذا يتميز ببعض خواص المركبات غير المشبعة ، وكحول الألايل سائل عديم اللون ذو رائحة نفاذة غير مستساغة ، وهو يغلى عند ٩٧°م ويختلط بالماء بجميع النسب ، ويشتعل بلهب ملدخن :

الخواص الكيميائية :

١ ـ التأكسد :

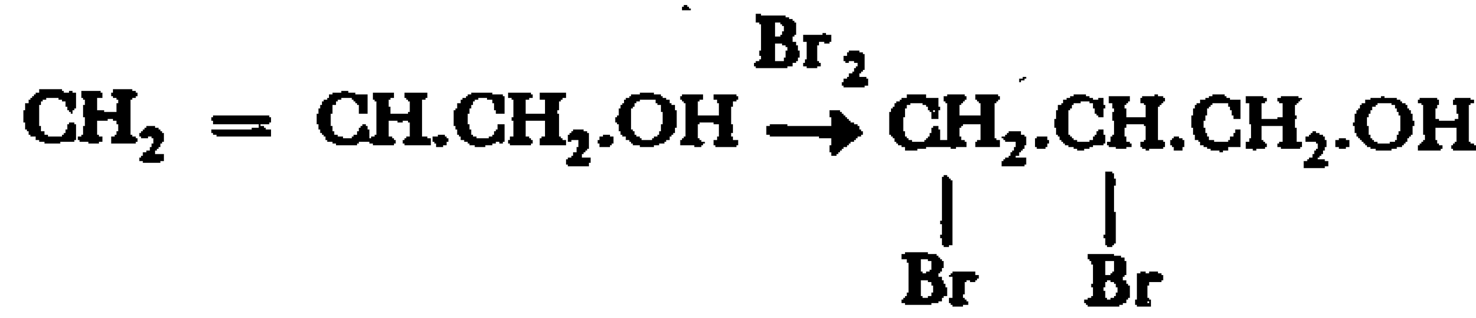
يتأكسد كحول الألايل فى وجود بعض المركبات المؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم ، أو ثانى كرومات البوتاسيوم معطياً أولا الإلدهيد غير المشبع المسمى بالأكرولين وباستمرار عملية الأكسدة يتحول الإلدهيد إلى الحمض غير المشبع المسمى حمض الأكريليك



أضف قطرتين من كحول الألايل إلى ٢ سم٣ من محلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك ، ثم سخن المزيج بلطف فوق حمام مائى ـ لاحظ تصاعد رائحة الإكرولين النفاذ غير المستساغة والتى تشبه رائحة الدهن المحترق :

٢ ـ ماء البروم :

يحتوى كحول الألايل على مجموعة الفاينيل غير المشبعة وهو لذلك يضيف البروم معطياً ثنائى برومو كحول البروبايل

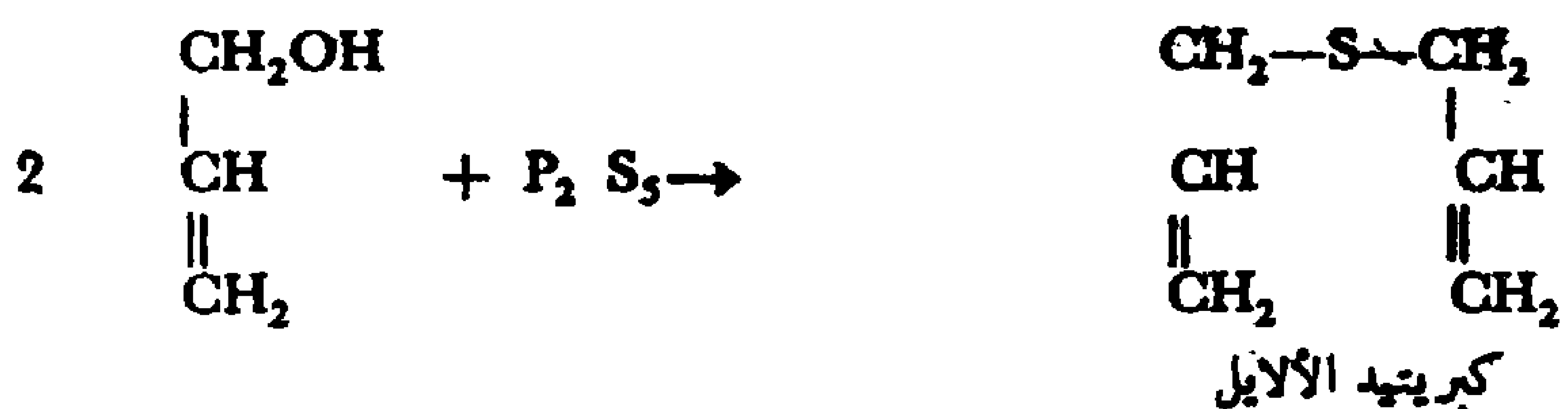


ثنائى برومو كحول البروبايل

أضف قطرتين من كحول الألايل إلى ١ سم٣ من ماء البروم ولاحظ اختفاء لون البروم فوراً :

٣ ـ خامس كبريتيد الفسفور :

تتفاعل الكحولات مع خامس كبريتيد الفسفور لتعطى كبريتيدات ، وبذلك يتفاعل كحولات الألايل معطياً كبريتيد الألايل ذو الرائحة الخاصة التى تشبه رائحة الثوم ، بل إنه يسمى « زيت الثوم »



أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من كحول الألايل إلى قليل من مسحوق خامس كبريتيد الفسفور . ثم سخن المخلوط تسخيناً هيناً — لاحظ الرائحة النافذة لكبريتيد الألايل التى تشبه رائحة الثوم :

ملاحظة :

إذا لم يتوفر خامس كبريتيد الفسفور ، يمكن تحضيره فى أنبوبة الاختبار بتسخين قطعة صغيرة من الكبريت (٣ م مكعب) مع نصف حجمها من الفوسفور الأحمر ؛

الكحول البنزيلى $C_6H_5CH_2OH$

الخواص الطبيعية :

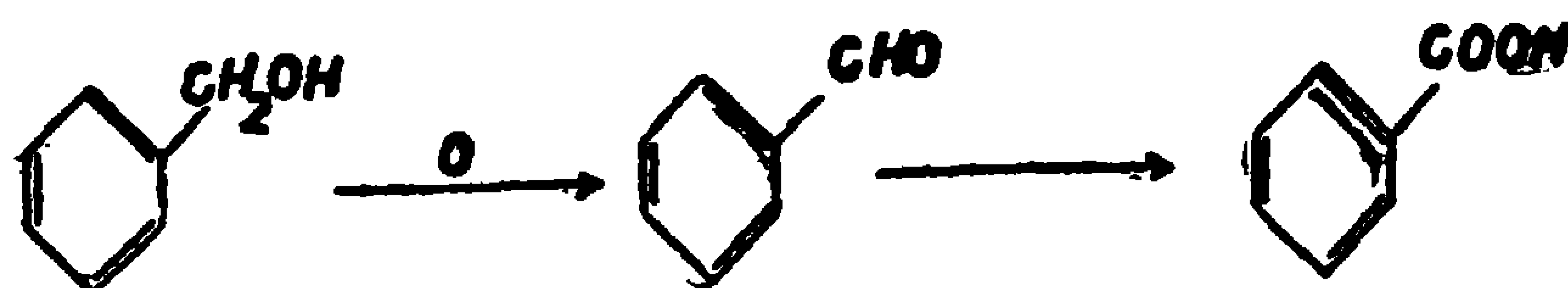
الكحول البنزيلى يعتبر كحولا عطرياً ، وهو كحول أولى أحادى الهيدروكسيل ، حيث ترتبط فيه المجموعة الكحولية الأولية مباشرة بنواة البنزول ، على الرغم من هذا فإنها تتفاعل فى أغلب حالاتها مثل بقية الكحولات الأليفاتية دون أن تتأثر نواة البنزول ، بل هو يشبه فى أغلب تفاعلاته الكحول الأثيلى :

الكحول البنزيلى سائل عديم اللون ذو رائحة عطرية خفيفة ، ويغلى عند ٢٠٤° م وهو قليل الذوبان فى الماء :

الخواص الكيميائية :

١ — التأكسد :

يتأكسد الكحول البنزيلى — فى وجود بعض المواد المؤكسدة مثل حمض النتريك المخفف إلى مركب البنزالدهيد ، وهو يشبه فى ذلك ، الكحولات الأولية ، وهو يعطى، فى آخر الأمر حمض البنزويك فى وجود زيادة من المادة المؤكسدة بالتسخين :



أضف بضع قطرات من الكحول البنزيلي (حوالى $\frac{1}{2}$ سم^{3}) إلى ٣ سم^{3} من حمض النتريك المخفف ، سخن المحلول إلى درجة الغليان ، لاحظ ظهور رائحة البنزالدهيد الخاصة المميزة — استمر فى التسخين لمدة حوالى ٥ دقائق ، ثم برد المحلول فى الثلج ، ولاحظ ظهور راسب أبيض من حمض البنزويك الذى ينصهر عند ١٢٢°م .

٢ — حمض الهيدروكلوريك المركز :

يتفاعل الكحول البنزيلي مع حمض الهيدروكلوريك المركز معطياً كلوريد البنزايل :



أضف ١ سم^{3} من الكحول البنزيلي إلى ٢ سم^{3} من حمض الهيدروكلوريك المركز ولاحظ أن السائلين يمتزجان إلى حد كبير — سخن المحلول بلطف لمدة قصيرة ولاحظ أن السائل يتعكر ، ثم ينفصل إلى طبقتين . وذلك نتيجة لتكون مركب كلوريد البنزايل عديم الذوبان فى الماء ، والذى يتميز برائحة خاصة مميزة ، وتدمع العين قليلا .

٣ — تكوين الأستر :

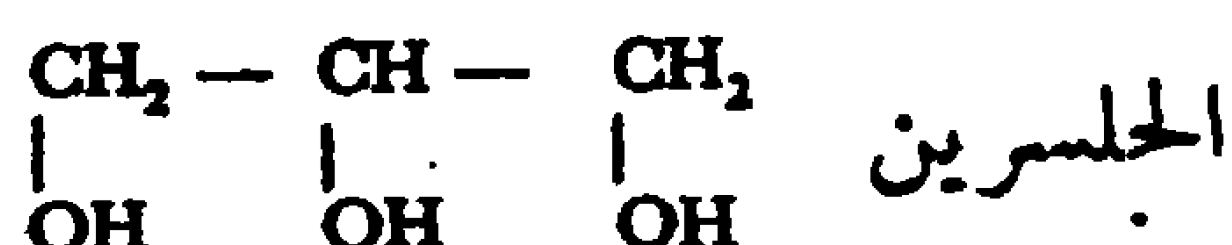
يشبه الكحول البنزيلي الكحولات الأليفاتية إلى حد كبير . وبذلك فهو يكون استرات بنزيلية مع كثير من الأحماض العضوية ، مثل حمض الخليك .



$$CH_3.COOH + C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{+H} CHCOOCH_2\ HC_6H_5$$

أضف $\frac{1}{2}$ سم^{3} من حمض الخليك إلى $\frac{1}{2}$ سم^{3} من الكحول البنزيلي فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف قطرتين من حمض الكبريتيك المركز — سخن المخلوط لمدة ثلاث دقائق فوق حمام مائى ، ثم صب المحلول الناتج فى كأس به محلول مخفف من كربونات الصوديوم ، لاحظ تصاعد رائحة خلات البنزايل العطرية المميزة والتى تشبه رائحة الياسمين ، وهى تستعمل فى صناعة العطور .

الجلسرين



الخواص الطبيعية :

ينتمى الجلسرين إلى مجموعة الكحولات المعروفة بالكحولات عديدة الهيدوكسيل وهو كحول ثلاثى الهيدروكسيل .

والجلسرين عبارة عن سائل لزج القوام ، عديم الرائحة واللون ، ويتميز بطعم حلو ويتحول الجلسرين ، عند تبريده إلى مادة صلبة متبلرة ، تنصهر عند درجة ٢٠°م ، وتغلى عند درجة ٢٩٠°م دون أن يتحلل أو يتكسر ، والجلسرين يمتزج بكل من الكحول والماء بجميع النسب ، ولكنه عديم الذوبان فى الأثير .

الخواص الكيميائية :

١ – الذوبان :

(أ) أضف ١ سم^3 من الأثير إلى ١ سم^3 من الجلسرين ، ولاحظ أن السائلين لا يمتزجان – رج الأنبوبة جيداً واتركها جانباً ولاحظ أن المزيج سريعاً ما ينفصل إلى طبقتين مما يدل على أن الجلسرين لا يذوب فى الأثير . أضف إلى المزيج ١ – ٢ سم^3 من الكحول ، ولاحظ اختفاء الطبقتين السابقتين .

(ب) أذب قليلا من الجلسرين فى الماء ، ولاحظ طعم المحلول الحلو :

٢ – التأكسد :

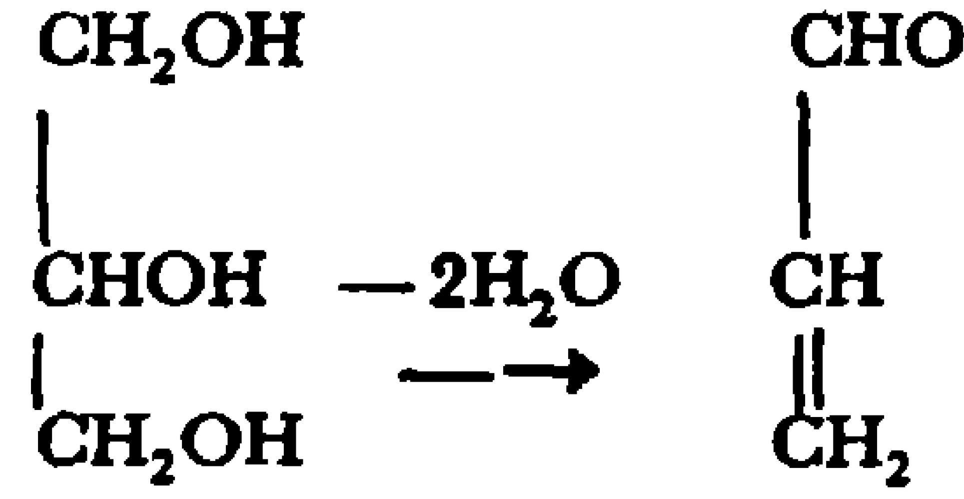
تنتج عن تأكسد الجلسرين بواسطة بعض العوامل المؤكسدة كثير من المركبات العضوية ، وهو يتحول فى نهاية الأمر إلى ثانى أكسيد الكربون والماء .

أضف إلى حوالى ٢ سم^3 من محلول ثانى كرومات البوتاسيوم المحمضة ، بضع قطرات من الجلسرين ، ثم سخن المحلول الناتج تسخيناً هيناً ، لاحظ حدوث فوران بسيط نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون .

٣ – اختبار الأكرولين :

عند معالجة الجلسرين ببعض المواد الماصة للماء مثل حمض الكبريتيك أو بيكبريتات

البوتاسيوم ، يتكون الألدهيد غير المشبع المسمى « الاكرولين » والذى يعرف برائحته القوية النفاذة :



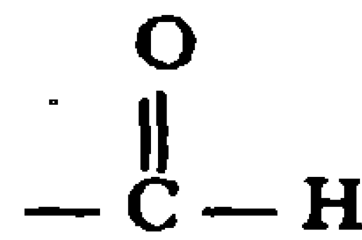
سخن بضع قطرات من الجلسرين مع $\frac{1}{2}$ جم من بيكبريتات البوتاسيوم . (أو ١ سم٣ من حمض الكبريتيك المركز) ولاحظ رائحة الأكرولين القوية النفاذة .

٦ – إختبار البوراكس :

أضف قطرة من الفينولفثالين إلى ١ سم٣ من محلول البوراكس المخفف ، ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر – أضف ١ سم٣ من الجلسرين ، ولاحظ اختفاء اللون – سخن المحلول تسخيناً هيناً : ولاحظ عودة اللون الأحمر الذى يختفى ثانية عند تبريد المحلول .

الألدهيدات

الألداهيدات هى نواتج التأكسد الأولى للكحولات الأولية ، وتتميز الألدهيدات بوجود مجموعة الألدهيد – التى تكتب عادة



وتنقسم الألدهيدات إلى ألدهيدات اليفاتية . مثل الفورمالدهيد والاسيتالدهيد ، الكورال ، وهيدرات الكلورال – وإلى الدهيدات عطرية ، مثل البنزالدهيد والساليسالدهيد، وتتميز هذه الأخيرة فى أن مجموعة الالدهيد فيها ترتبط مباشرة بنواة البنزول .

الفورمالدهيد H.CHO

الخواص الطبيعية :

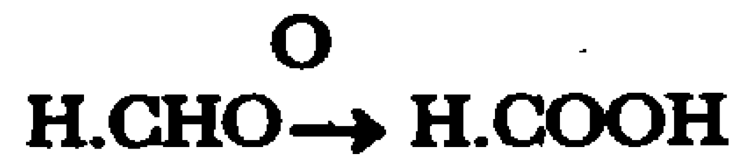
يختلف الفورمالدهيد ، أبسط الألدهيدات ويتميز عن بقية أعضاء المجموعة فى أنه غاز ذو رائحة نفاذة قوية . ويمكن تكثيف هذا الغاز إلى سائل يغلى عند درجة – ٢١°م والفورمالدهايد

سهل الذوبان فى الماء حيث يكون محلولا درجة تركيزه٤٠ ٪ يعرف بالفورمالين — والفورمالدهيد ذو تأثير سام ، تتخثر فى وجوده البروتينات .

الخواص الكيميائية :

١ — الاختزال :

يتأكسد الفورمالدهيد بسهولة مكوناً حمض الفورميك -- ونظراً لسهولة تأكسده فهو يتصرف كعامل مختزل ، فهو سريعاً ما يختزل محاليل الفضة القلوية إلى معدن الفضة .



$$H.CHO \xrightarrow{O} H.COOH$$

وهو يختزل أيضاً المحاليل القلوية لأملاح النحاس إلى أكسيد النحاسوز . ويستخدم محلول فهلنج فى الكشف عن الألدهيدات ، وهو عبارة عن محلول قلوى من طرطرات البوتاسيوم والنحاس ، وهو يعطى — عند تسخينه — مع الألدهيدات راسباً أحمر يميل إلى الاصفرار من أكسيد النحاسوز .



$$H.CHO + Ag_2O \rightarrow H.COOH + 2Ag$$



$$H.CHO + 2CuO \rightarrow H.COOH + Cu_2O$$

(أ) ضع ١ سم^3 من محلول نترات الفضة النشادرى فى أنبوبة اختبار نظيفة ثم أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من محلول الفورمالدهيد ، وأغمر الأنبوبة فى كأس به ماء ساخن لاحظ تكون مرآة من الفضة على جدار الأنبوبة الداخلى . (يتسبب عن التسخين السريع ترسب معدن الفضة على هيئة مسحوق أسود) .

(ب) أخلط حجمين متساويين من محلول فهلنج ١ ، ٢ (١ سم^3 من كل منهما) ثم سخن — أضف ١ سم^3 من محلول الفورمالدهيد وسخن مرة أخرى ، لاحظ تكون راسب أصفر من أكسيد النحاسوز ، الذى يتغير لونه إلى الأحمر البرتقالى بزيادة التسخين .

٢ — اختبارات ذات ألوان مميزة :

ينتج عن تفاعل الفورمالدهيد مع بعض المواد الكاشفة ألوان خاصة مميزة له

(أ) أضف بضع قطرات من محلول الفورمالدهيد إلى ١سم^3 من محلول كاشف شيف ولاحظ ظهور لون أحمر باهت .

(ب) أضف إلى ٥ سم^3 من محلول الفورمالدهيد ١ سم^3 من محلول فينيل الهيدرازين (٣٪) ، ١ سم^3 من محلول حديدى سيانيد البوتاسيوم ، ٢ سم^3 من حمض الهيدروكلوريك المركز . لاحظ ظهور لون أحمر قرمزى .

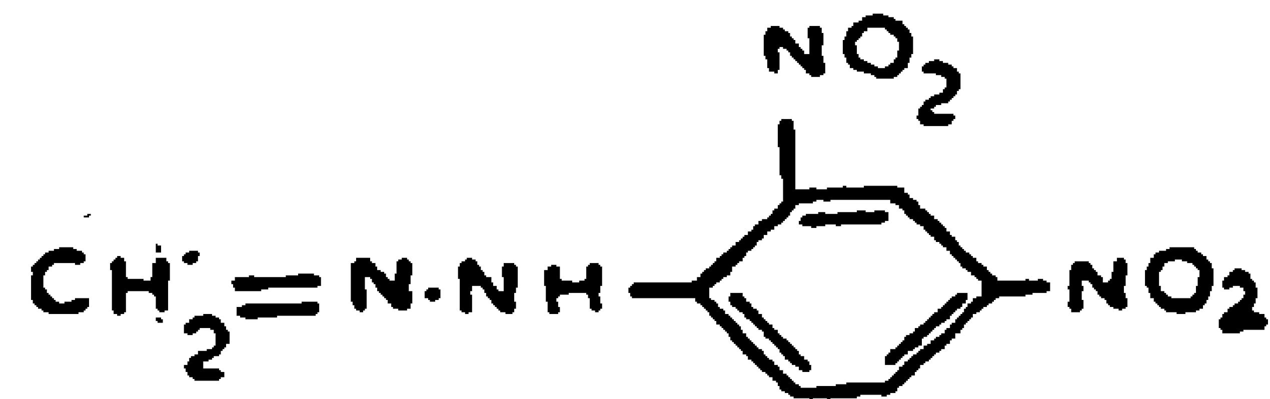
وهذا الكشف حساس جداً ، إذ يمكن بواسطته الكشف عن الفورمالدهيد فى محاليله المختلفة جداً بنسبة جزء إلى ١٠٠,٠٠٠ جزء من الماء .

(ح) أضف قطرة أو قطرتين من محلول الريزورسينول (٠,٥٪) إلى ١ سم^{٣} من محلول الفورمالدهيد ثم أضف ٢ سم^{٣} من حمض الكبريتيك المركز بحيث يترلق الحمض على جدران الأنبوبة لتكوين طبقة منفصلة بقاع الأنبوبة . لاحظ تكون حلقة حمراء بنفسجية عند سطح الانفصال ، ثم لاحظ تكون راسب أبيض يتغير لونه بالتدريج إلى أحمر / بنفسجى .

٣ ــ تكوين مركب مشتق :

يتفاعل الفورمالدهيد مع بعض المركبات التى تحتوى على الهيدروجين ، وينفصل الماء فى التفاعل ــ فهو يتفاعل مثلا مع فينيل الهيدرازين مكوناً مركبات تسمى فينيل هيدرازون وهى مواد صلبة متبلرة لها درجات انصهار ثابتة محددة ــ وهى لذلك تستخدم فى التعرف على الألدهيدات والمركبات المشابهة المحتوية على مجموعة الكربونيل .

ويمكن التعرف على الفورمالدهيد فى صورة المركب المشتق المسمى ٢ : ٤ ثنائى نتروفينيل الهيدرازون .



أضف بضع قطرات من محلول الفورمالدهيد إلى ٣ سم^{٣} من محلول ٢ : ٤ ثنائى نتروفينيل الهيدرازين الكحولى ثم سخن لمدة $\frac{١}{٢}$ دقيقة ، برد المحلول ، ورشح الراسب الأصفر / البرتقالى المتكون ، ثم أعد تبلوره من الكحول ــ عين درجة انصهار هذه البلورات ، (درجة الانصهار ١٥٥°م) .

الأسيتالدهيد CH_3CHO

الخواص الطبيعية :

يعتبر الأسيتالدهيد فى خواصه ممثلا لمجموعة الألدهيدات ــ وهو سائل عديم اللون ذو رائحة نفاذة إلا أن محاليله المخففة لها رائحة مقبولة ، ويمتزج الاسيتالدهيد بالماء بجميع النسب ، ويمكن فصله عن الماء بإضافة كمية كبيرة من كلوريد الكالسيوم إلى المحلول .

الخواص الكيميائية :

١ ـ الاختزال :

يتصرف الاسيتالدهيد كعامل مختزل ـ وهو يشبه فى هذا الفورمالدهيد وذلك نتيجة لسهولة تأكسده إلى حمض الخليك ـ وهو يختزل محاليل أملاح الفضة القلوية إلى معدن الفضة ، ومحاليل أملاح النحاس القلوية إلى أكسيد النحاسوز .

(أ) أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من الاسيتاليدهيد إلى ١ سم^3 من محلول نترات الفضة النشادرى ثم أغمر الأنبوبة فى كأس به ماء ساخن ـ لاحظ تكون مرآة من الفضة على جدار الأنبوبة الداخلى :

(ب) أضف ١ سم^3 من الاسيتالدهيد إلى محلول فهلنج ١ ، ٢ (حجمين متساويين من كل منهما) ثم سخن إلى درجة الغليان ـ لاحظ تكون راسب أحمر / برتقالى من أكسيد النحاسوز .

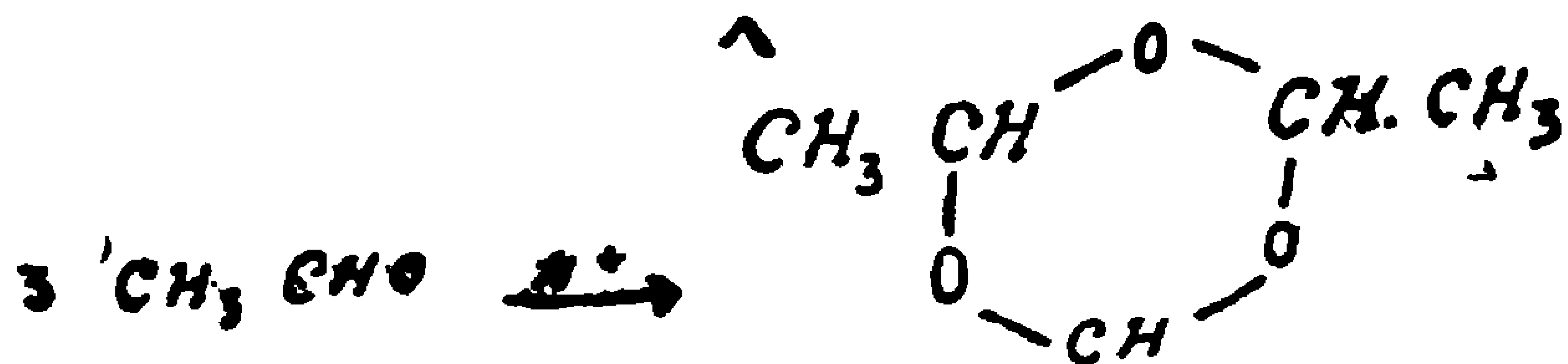
٢ ـ اختبارات ذات ألوان مميزة :

(أ) أضف بضع قطرات من الاسيتالدهيد إلى ١ سم^3 من كاشف شيف لاحظ ظهور لون أحمر باهت .

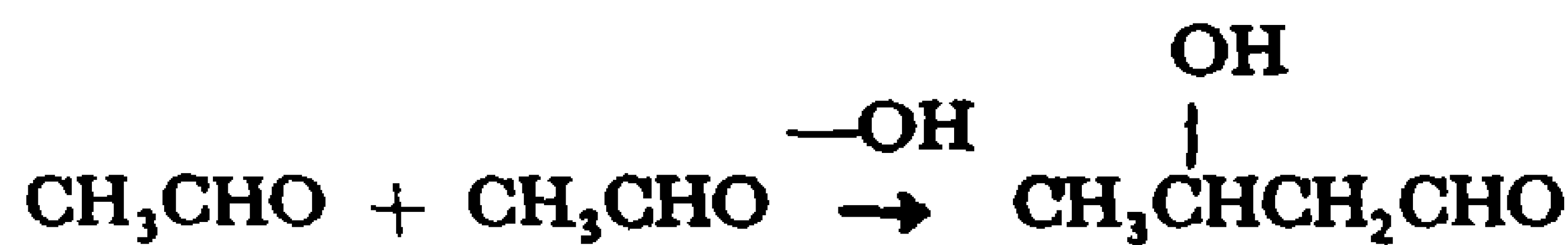
(ب) أضف قطرة من الاسيتالدهيد إلى ١ سم^3 من محلول نتروبروسيد الصوديوم ثم أضف زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم ـ لاحظ ظهور لون أحمر .

٣ ـ البلمرة :

تتحد جزئيات الأسيتالدهيد ـ تحت بعض الظروف الخاصة مع نفسها لتكوين بلمرات . فى وجود كمية صغيرة من حمض الكبريتيك مثلا ، يتكون المركب المسمى البارالدهيد :



ويتفاعل الاسيتالدهيد مع نفسه ـ فى وجود القلويات المخففة لتكوين المركب المسمى الألدول .



$$CH_3CHO + CH_3CHO \xrightarrow{-OH} CH_3CH(OH)CH_2CHO$$

ويمكن أن تتفاعل عدة جزيئات من الأسيتالدهيد بنفس الطريقة السابقة لتعطى صمغ الألدهيد .

(أ) أضف قطرة من حمض الكبريتيك المركز إلى ١ سم٣ من الاسيتالدهيد ولاحظ إرتفاع درجة حرارة المزيج نتيجة لتكوين البارالدهيد . أضف ٢ سم٣ من الماء ولاحظ ظهور زيت نتيجة لعدم ذوبان البارالدهيد المتكون فى الماء .

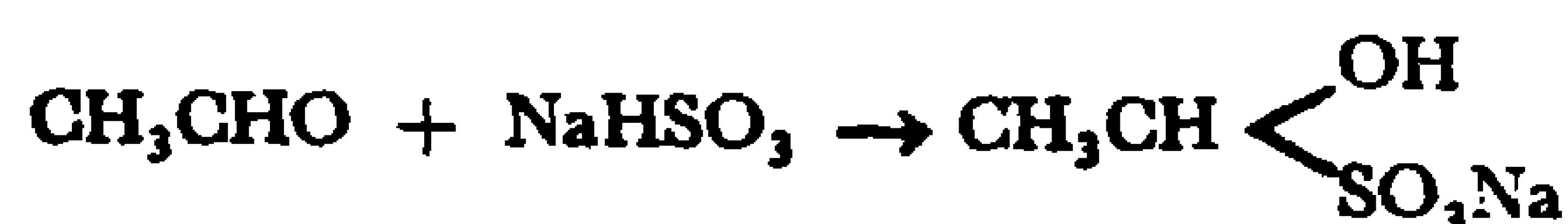
« ويستخدم هذا الكشف للتفرقة بين الفورمالدهيد والاسيتالدهيد» .

(ب) أضف ٢سم٣ من محلول هيدروكسيد الصوديوم (٥ ٪) إلى ١ سم٣ من الاسيتالدهيد، ثم سخن — لاحظ تكون صمغ الالدهيد أصفر اللون ذى رائحة المميزة .

(يستخدم هذا الكشف للتفرقة بين الفورمالدهيد والاسيتالدهيد) .

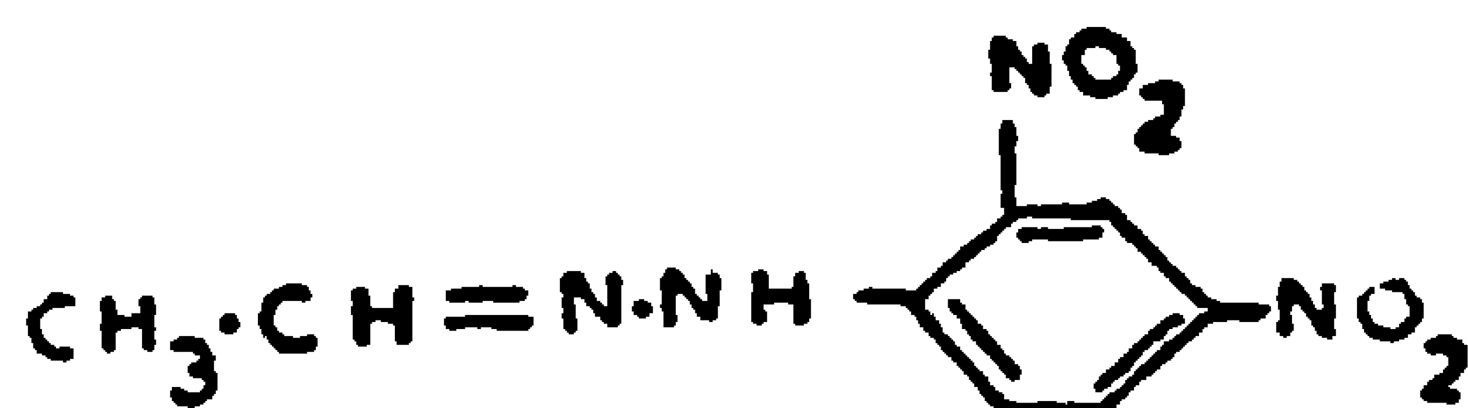
٤ — تكوين مركب مشتق :

يتفاعل الاسيتالدهيد مع كثير من المركبات التى تحتوى على الهيدروجين عن طريق تفاعلات الإضافة ومن بين المركبات التى تتفاعل بهذه الطريقة النشادر وسيانيد الهيدروجين وبيكبريتيت الصوديوم .



$$CH_3CHO + NaHSO_3 \rightarrow CH_3CH\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases}$$

ويتحد الاسيتالدهيد أيضاً مع بعض المواد التى تحتوى على الهيدروجين عن طريق انفصال الماء — ومن بين هذه المركبات الهيدروكسيلامين — والهيدرازين وفينيل الهيدرازين ، ويستعمل عادة ٢ : ٤ — ثنائى نتروفينيل الهيدرازين للتعرف على المركبات التى تحتوى على مجموعة الكربونيل ، وذلك لأنه يعطى مشتقات صلبة ذات درجات انصهار محددة ثابتة .



(أ) أضف ١ سم٣ من الاسيتالدهيد إلى حوالى ٥ سم٣ من محلول بيكبريتيت الصوديوم المركز، ثم رج المزيج جيداً مع التبريد — لاحظ انفصال بللورات من مركب الإضافة المتكون .

(ب) أضف بضع قطرات من الاسيتالدهيد إلى حوالى ٢ سم٣ من محلول كبريتات٢ : ٤ — ثنائى نتروفينيل الهيدرازين الكحولى . ثم سخن — برد المحلول ثم رشح الراسب الأصفر / البرتقالى المتكون . بلورة من الكحول . وعين درجة انصهار البللورات (درجة الانصهار ١٦٢°) .

٥ ــ اختبار اليودوفورم :

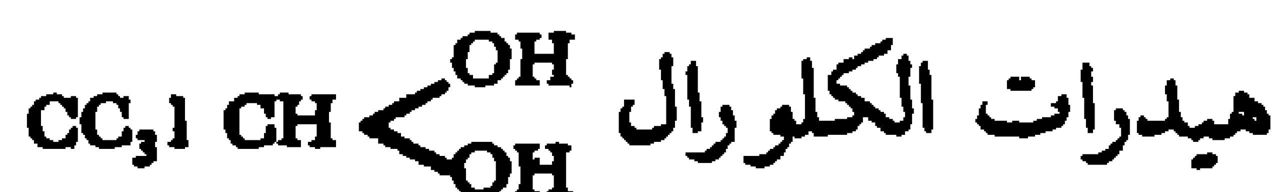
يتفاعل الاسيتالدهيد مع محلول اليود فى وجود هيدروكسيد الصوديوم معطياً مركب اليودوفورم كما يلى :



$$CH_3CHO \xrightarrow[NaOH]{I_2} CHI_3 + H.COONa$$

خفف $\frac{1}{2}$ سم٣ من الاسيتالدهيد بإضافة ١ سم٣ من الماء، ثم أضف ٢ سم٣ من محلول اليود (فى يوديد البوتاسيوم) ــ أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف قطرة قطرة حتى يتلون المحلول باللون الأصفر الباهت ــ أغمر الأنبوبة فى كأس به ماء ساخن لفترة قصيرة (حوالى ٥ دقائق) ثم اترك المحلول ليبرد ــ لاحظ انفصال مركب اليودوفورم ذى الرائحة المميزة على هيئة راسب أصفر متبلر .

هيدرات الكلورال

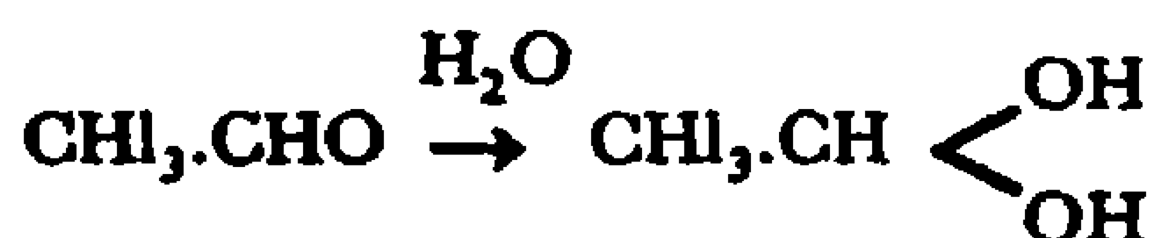


$$CC_3l\ CH <^{OH}_{OH}$$

الخواص الطبيعية :

الكورال أو ثلاثى كلورو الاسيتالدهيد ، مركب هام من الناحية الطبية ، وهو يستخدم فى صناعة مبيد الحشرات المسمى د.د. ت. (ثنائى كلور ثنائى فينيل ثلاثى كلورو الإيثان) .

ويحضر الكورال صناعيًا بفعل الكلور فى الكحول الأثيلى ، ويكون الناتج مختلطاً بكمية صغيرة من الماء حيث تتكون المادة المتبلرة المساة هيدرات الكلورال .



$$CHl_3.CHO \xrightarrow{H_2O} CHl_3.CH <^{OH}_{OH}$$

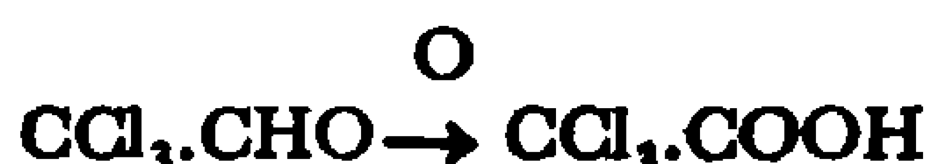
والكلورال عبارة عن سائل عديم اللون ، ذو رائحة نفاذة ، يغلى عند درجة ٩٧,٧° م ــ أما هيدرات الكورال فهى مادة متبلرة تنصهر عند درجة ٥٢°م وهى ذات رائحة نفاذة وطعم لاذع ــ سهلة الذوبان فى الماء .

وتستخدم هيدرات الكلورال كمادة منومة إلا أنها تستعمل فى أضيق الحدود ، حيث أن من يتعاطاها بانتظام لا يمكنه الإستغناء عنها .

الخواص الكيميائية :

١ ــ الاختزال :

يتميز كل من الكلورال وهيدرات الكلورال بسرعة . تأكسدهما إلى حمض ثلاثى كلورو الأسيتيك وهما يشبهان فى هذه الخاصية بقية الألدهيدات .



$$CCl_3.CHO \xrightarrow{O} CCl_3.COOH$$

وتتصرف هيدرات الكلورال كمادة مختزلة ، فهى تختزل كلا من محلول نترات الفضة النشادرى ومحلول فهلنج .

(أ) أذب كمية صغيرة من هيدرات الكلورال (حوالى $\frac{1}{2}$ جم) فى كمية صغيرة من الماء ، أضف ١ سم^3 من محلول نترات الفضة النشادرى ، سخن ولاحظ تكون مرآة من الفضة على جدار الأنبوبة الداخلى .

(ب) أذب $\frac{1}{2}$ جم من هيدرات الكلورال فى الماء ، ثم أضف إليها محلول مكون من حجمين متساويين من محلولى فهلنج ١ ، ٢ (١ سم^3 من كل منهما) ، ثم سخن ــ لاحظ ظهور راسب أحمر من أكسيد النحاس .

٢ ــ كاشف شيف :

هيدرات الكلورال لا تؤثر فى كاشف شيف، ويبقى لون المحلول كما هو بدون تغيير :

٣ ــ التحلل المائى :

تعطى هيدرات الكلورال عند تسخينها مع القلويات كلا من الكلوروفورم وملح الفورمات ،



$$CCl_3CHO + NaOH \rightarrow CHCl_3 + H.COONa$$

أضف كمية صغيرة من هيدرات الكلورال إلى ٢ سم^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم سخن تسخيناً هيناً ، لاحظ تصاعد أبخرة الكلوروفورم ذات الرائحة الأثيرية المميزة .

٤ ــ بيكبريتيت الصوديوم :

أضف كمية صغيرة من هيدرات الكلورال على هيئة مسحوق (حوالى ٠,٢ جم) إلى ٢ سم^3 من محلول مشبع من بيكبريتيت الصوديوم . ثم رج الأنبوبة جيداً ــ لاحظ ذوبان هيدرات الكلورال أولا . ثم ظهور راسب أبيض من مركب الإضافة ، وخاصة عند تبريد المحلول .

٥ ـ اختبار الكربلامين :

بما أنه يسهل تحلل هيدرات الكلورال إلى الكلوروفورم، فإن هذا المركب لابد أن تعطى اختبار الكربلامين .

أضف بضع بللورات من هيدرات الكلورال إلى ٤ سم^3 من محول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولى ، ثم أضف قطرتين من الأنيلين ، وسخن المزيج ــ لاحظ تصاعد رائحة الأيسوسيانيد النفاذة غير المستساغة ــ أضف باحتراس حمض الهيدروكلوريك المركز وذلك للتخلص من رائحة الأيسوسيانيد :

البنزالدهيد C_6H_5CHO

الخواص الطبيعية :

ينتمى البنزالدهيد إلى مجموعة الألدهيدات العطرية حيث ترتبط مجموعة الألدهيد CHO ــ فى جزيئة ارتباطاً مباشراً بنواة البنزول .

والبنزالدهيد سائل عديم اللون فى حالته النقية ، ذو رائحة خاصة تشبه رائحة اللوز ، وهو مركب غير سام .

ويغلى البنزالدهيد عند درجة حرارة ١٨٠°م ، وهو أثقل من الماء ، ولا يذوب فيه ، ويوجد البنزالدهيد فى اللوز المر ، وفى قشور ثمرة الخوخ . . . إلخ ، وهو يعطى تفاعلات الألدهيدات الأليفاتية .

الخواص الكيميائية :

١ ــ الاختزال :

البنزالدهيد مركب سهل التأكسد حيث يتحول إلى حمض البنزويك ، وهو بذلك يتصرف كأنه عامل مختزل ، وهو يختزل محاليل أملاح الفضة القلوية إلى معدن الفضة ولكنه لا يختزل محلول فهلنج .



$$C_6H_5.CHO \rightarrow C_6H_5.COOH$$

(أ) أضف بضع قطرات من البنزالدهيد إلى ٢ سم^3 من محول نترات الفضة النشادرى ، ثم سخن المحلول فوق حمام مائى مع الرج المستمر ، لاحظ تكون مرآة من الفضة ببطء على جدران الأنبوبة الداخلى .

(ب) أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من البنزالدهيد إلى ٢ سم^3 من محلول فهلنج ١ ، ٢ ، ثم سخن ولاحظ عدم حدوث تغير ظاهر ، وذلك لأن البنزالدهيد لا يختزل محلول فهلنج .

(حـ) أضف بضع قطرات من البنزالدهيد إلى ١ سم^3 من محلول برمنجنات البوتاسيوم ثم رج المزيج جيداً — لاحظ زوال لون البرمنجنات نتيجة لتأكسد البنزالدهيد إلى حمض البنزويك .

٢ — كاشف شيف :

أضف بضع قطرات من البنزالدهيد إلى ١ سم^3 من كاشف شيف ، ورج المحلول ، لاحظ ظهور لون أحمر باهت فى المحلول .

٣ — تفاعل كانيزارو :

لا يعطى البنزالدهيد مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ناتجاً راتنجياً ، كما فى حالة الاسيتالدهيد، ولكنه يتفاعل مع القلوى معطياً بنزوات الصوديوم والكحول البنزيلى .



$$C_6H_5CHO + NaOH \rightarrow C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COOH$$

أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من البنزالدهيد إلى ٣ سم^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم متوسط التركيز ، ثم سخن المحلول إلى درجة الغليان ، لمدة دقيقتين ، برد المحلول وحمضه باضافة حمض الهيدروكلوريك المركز — لاحظ انفصال راسب أبيض متبلر من حمض البنزويك عند تبريد المحلول فى الثلج.

٤ — اختبار اليودوفورم :

يعد اختبار اليودوفورم مميزاً للمركبات العضوية التى تحتوى جزيئاتها على المجموعة CH_3CO ولهذا السبب لا يعطى البنزالدهيد هذا الاختبار .

٥ — اختبار ذو لون مميز :

سخن $\frac{1}{2}$ سم^3 من البنزالدهيد مع ١ سم^3 من مركب ثنائى مثيل الأنيلين فى وجود كمية صغيرة جداً من كلوريد الزنك اللامائى ، لاحظ تلون المحلول باللون الأخضر وذلك نتيجة لتكون الصبغة الخضراء المسماة « أخضر مالاكيت » .

٦ — تكوين مركب مشتق :

يتفاعل البنزالدهيد مع بيكبريتيت الصوديوم لتكوين مركب بالإضافة — وهو يتفاعل أيضاً مع بعض المركبات الأخرى التى تحتوى على الهيدروجين مثل الهيدروكسيلامين والهيدرازين

و ٢ : ٤ – ثنائى نتروفينيل الهيدرازين . : . إلخ . وينفصل الماء فى التفاعل :

(أ) أضف ١ سم^{٣} من البنزالدهيد إلى حوالى ٥ سم^{٣} من محلول مركز من بيكبريتيت الصوديوم فى الماء – رج المحول جيداً ، ثم برده ولاحظ تكون راسب أبيض متبلر من مركب بالإضافة :

(ب) جهز محلولا من نقطتين من البنزالدهيد فى ١ سم^{٣} من الكحول الأثيلى ثم أضف إليه ١ سم^{٣} من كبريتات ٢ : ٤ – ثنائى نتروفينيل الهيدرازين الكحولى ، سخن المخلوط الناتج فوق حمام مائى لمدة نصف دقيقة، ثم برده، ورشح الراسب البرتقالى / الأحمر المتكون – أعد ترسيب بلورة الناتج الصلب من الكحول الأثيلى ، ثم عين درجة انصهار البلورات .

(درجة الانصهار ٢٣٥ درجة مئوية) :

السالیسالدهید $HO.C_6H_4CHO$

الخواص الطبيعية :

السالیسالدهید ، الدهيد عطرى ، وهو يحتوى ، بجوار مجموعة الألدهيد : على مجموعة الهيدروكسيل الفينولية ، بذلك يتصف بخواص كل من الألدهيدات والفينولات . والساليسالدهيد سائل عديم اللون تقريباً ، يتلون باللون البنى الأحمر عند تعرضه للجو وخاصة بعد فترة طويلة ، وهو يغلى عند ١٩٦° ، وله رائحة عطرية تشبه رائحة البنزالدهيد ، وهو يصبغ الجلد بلون أصفر داكن ؛ ومثله فى هذا كمثل بقية الألدهيدات الفينولية .

ويستخدم مشتق الأوكزيم لهذا الالدهيد فى الكشف عن الاسيتون ، وكذلك فى التقدير الكمى لمعدن النحاس .

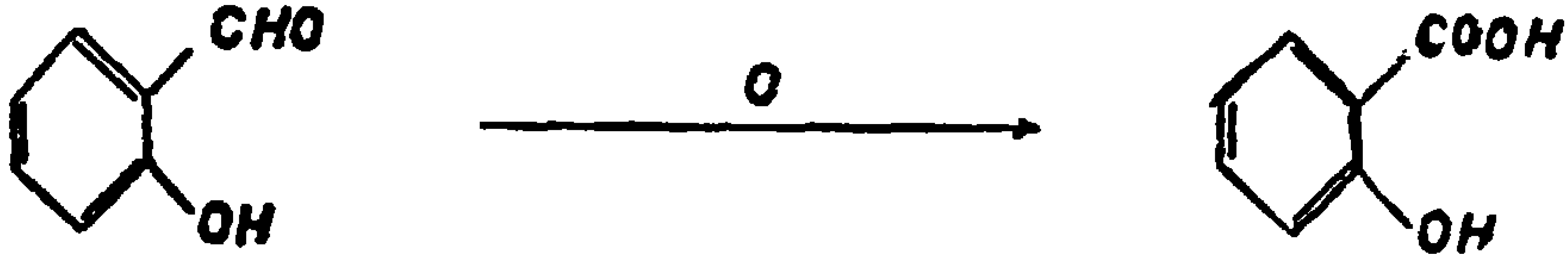
الخواص الكيميائية :

١ – كاشف شيف :

على الرغم من أن الساليسالدهيد يحتوى على مجموعة الألدهيد إلا أنه يعيد اللون إلى كاشف شيف (اختبار سالب) .

٢ – التأكسد :

يتأكسد الساليسالدهيد بسهولة إلى الحمض المقابل له ؛ وهو حمض الساليسليك . وذلك فى وجود بعض المواد المؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم .



ضع مخلوطاً من ½ سم٣ من الساليسالدهيد ، ١٥ سم٣ من محلول برمنجنات البوتاسيوم المشبع ، ½جم من كربونات الصوديوم فى دورق مخروطى صغير . ثم سخن هذا المخلوط فوق حمام مائى لمدة عشر دقائق — حمض المحلول ثم أضف إليه محلولا مشبعاً من كبريتيت الصوديوم حتى يذوب جميع ثانى أكسيد المنجنيز المترسب — برد المحلول ، ولاحظ انفصال حمض الساليسليك على هيئة بلورات عديمة اللون تنصهر عند (١٥٨°م) .

٣ — الاختزال :

لا يختزل الساليسالدهيد كلا من محلول فهلنج أو نترات الفضة النشادرية .

لاحظ عند إجراء التجربة أن محلول فهلنج يتلون باللون الأخضر الباهت ولكنه لا يختزل — لاحظ أن الساليسالدهيد يختزل محلول نترات الفضة النشادرية إذاترك المزيج جانباً لمدة طويلة :

٤ — تفاعل كانيزارو :

لا يعطى الساليسالدهيد تفاعل كانيزارو بسهولة ولكن يعطى محلولا أصفر اللون مع هيدروكسيد الصوديوم — وعند استخدام محلول مركز ساخن من هيدروكسيد الصوديوم يتأكسد الساليسالدهيد فى وجود الهواء الجوى إلى حمض الساليساليك .

أضف ١ سم٣ من الساليسالدهيد إلى ٣ سم٣ من محلول ٣٠ ٪ من هيدروكسيد الصوديوم ، ثم سخن المزيج تسخيناً هيناً مع الرج لمدة عشر دقائق — لاحظ تلون المحلول باللون الأصفر . حمض المحلول البارد باحتراس ، لاحظ انفصال حمض الساليسليك عند تبريد المحلول .

٥ — كلوريد الحديديك :

يحتوى الساليسالدهيد على مجموعة الهيدروكسيل الفينولية ، وهو لهذا يعطى لوناً مميزاً مع محلول كلوريد الحديديك .

أضف قطرتين من الساليسالدهيد إلى ١ سم٣ من الماء فى أنبوبة اختبار رج المزيج ، ثم أضف قطرتين من محلول كلوريد الحديديك ، وأعد رج المزيج مرة أخرى لاحظ تلون المحلول باللون البنفسجى :

٦ — هيدروكسيد الأمونيم :

يعطى الساليسالدهيد مع هيدروكسيد الأمونيوم راسباً أبيض من مركب الهيدروساليسيلاميد .

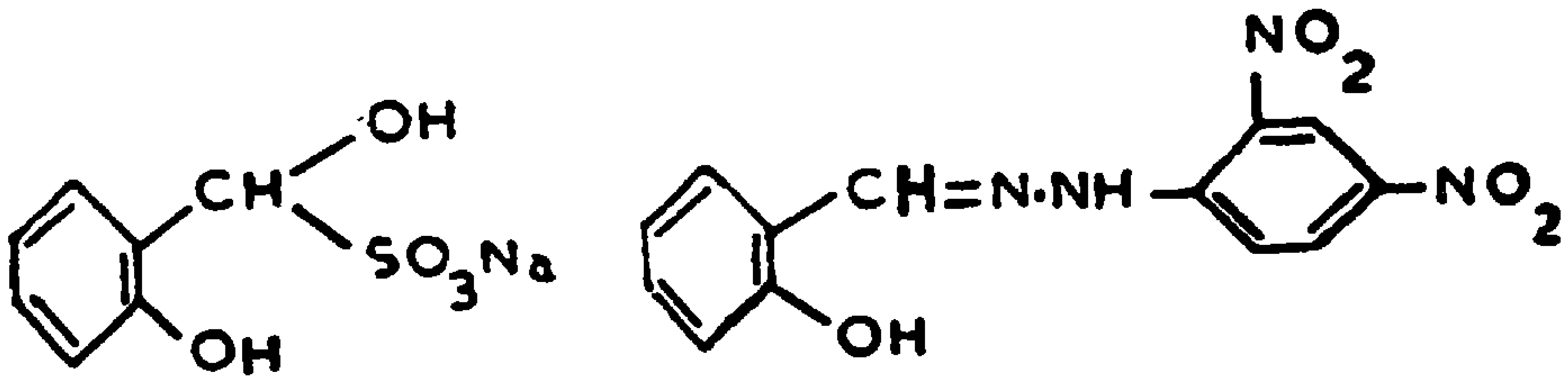

$(HO.C_6\ H_4\ CH)_3\ .N_2$

أضف ١ سم٣ من محلول هيدروكسيد الأمونيوم إلى ١ سم٣ من الساليسالدهيد ولاحظ تكون راسب أبيض فى الحال .

٧ — تكوين مركب مشتق :

يتفاعل الساليسالدهيد بالإضافة مع محلول بكبريتيت الصوديوم المشبع معطياً مركب البيكبريتيت ، ويلاحظ أن التفاعل بطىء نسبيًّا .

ويتفاعل الساليسالدهيد كذلك عن طريق انفصال الماء مع بعض المركبات مثل فينيل الهيدرازين أو ٢ : ٤ — ثنائى نتروفينيل الهيدرازين .



مركب فينيل الهيدرازون — مركب البيكبريتيت

(أ) أضف ١ سم٣ من الساليسالدهيد إلى حوالى ٣ سم٣ من محلول بيكبريتيت الصوديوم المشبع ، ثم رج المزيج جيداً ، لاحظ أن انفصال مركب البيكبريتيت لا يحدث إلا بعد رج المزيج لمدة تقرب من الثلاث دقائق والتبريد .

(ب) أضف قطرتين من الساليسالدهيد إلى محلول كحولى من كبريتات ٢ : ٤ ثنائى نتروفينيل الهيدرازين ، وسخن المزيج بلطف ، برد المحلول ورشح الصلب الناتج أحمر اللون . وعين درجة انصهاره (٢٤٨°م) :

الكيتونات

الكيتونات عبارة عن مركبات تحتوى على مجموعة الكربونيل $> C = O$ مرتبطة بذرتين من الكربون — وتنقسم مجموعة الكيتونات إلى كيتونات إليفاتية مثل الأسيتون وإلى كيتونات عطرية مثل البنزوفينون .

الأسيتون $CH_3.CO.CH_3$

الخواص الطبيعية :

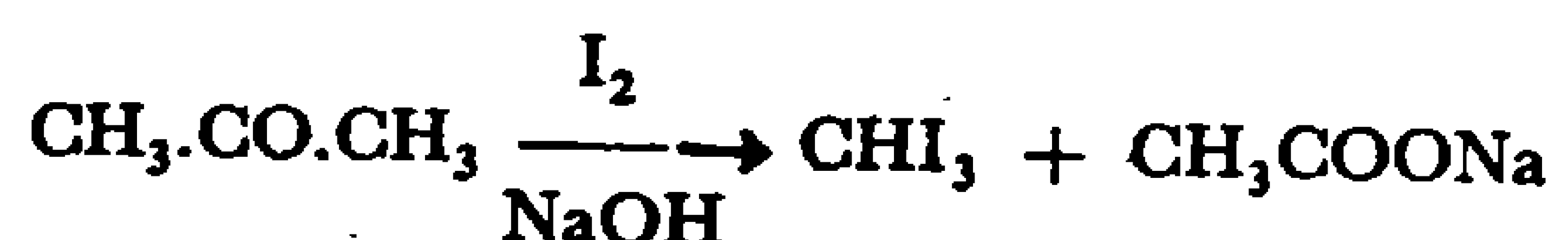
يوجد الأسيتون – أبسط أعضاء مجموعة الكيتونات – بكميات ضئيلة فى سوائل الجسم ، وربما كان ناتجاً من تأكسد الدهن وهو يوجد كذلك بكميات صغيرة ضمن نواتج التقطير الإتلافى للخشب :

والأسيتون سائل عديم اللون ، يغلى عند درجة ٥٧°م وله رائحة لطيفة مميزة، وهو يمتزج بالماء بجميع النسب إلا أنه يمكن طرده من المحلول بإذابة كمية كبيرة من كلوريد الكالسيوم الصلب .

الخواص الكيميائية :

١ – اختبار اليودوفورم :

يعطى الأسيتون اختبار اليودوفورم على البارد كما يلى :

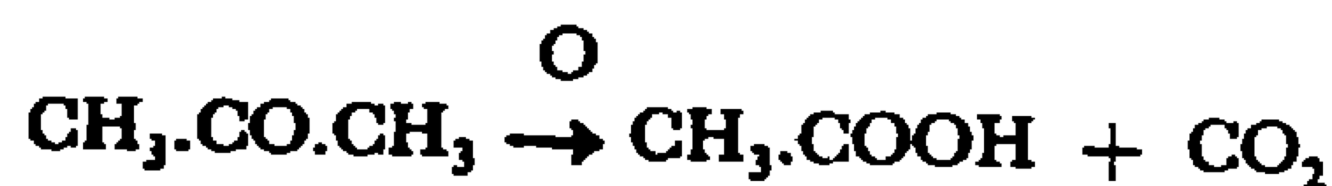


$$CH_3.CO.CH_3 \xrightarrow[NaOH]{I_2} CHI_3 + CH_3COONa$$

اخلط ١ سم٣ من الأسيتون مع ١ سم٣ من الماء، ثم أضف ٣ سم٣ من محلول اليود فى يوديد البوتاسيوم – أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم على قطرات ولاحظ اختفاء لون اليود وظهور راسب متبلر من اليودوفورم ذى الرائحة الخاصة المميزة . (يعطى الأسيتون هذا الإختبار على البارد وذلك بخلاف الكحول الاثيلى والاسيتالدهيد) .

٢ – التأكسد :

لا يتأثر الأسيتون بالعوامل المؤكسدة متوسطة القوة فى درجات الحرارة العادية ولكنه يتأكسد ببطء عند تسخينه إلى درجة الغليان مع محلول بزمنجنات البوتاسيوم متحولا إلى حمض الخليك : وبما أن الأسيتون لا يتأثر بالعوامل المؤكسدة بسهولة ، فإنه لا يتصرف – إذن – كعامل مختزل :



$$CH_3.CO.CH_3 \xrightarrow{O} CH_3.COOH + CO_2$$

أضف ١ سم٣ من محلول برمنجنات البوتاسيوم المخفف إلى ١ سم٣ من الأسيتون ولاحظ عدم اختفاء لون البرمنجنات – سخن المحلول تسخيناً هيناً ولاحظ زوال لون البرمنجنات تدريجياً وتصاعد أبخرة حمض الخليك ذات الرائحة المميزة .

٣ ـ اختبارات ذات ألوان مميزة :

يعطي الأسيتون ألواناً مميزة مع كل من نيتروبروسيد الصوديوم ، وميتا ـ ثنائي نترو البنزول وتعتبر هذه الألوان مميزة لمجموعة الكيتونات التي تظهر بها المجموعة (ـ CH_3 CO)

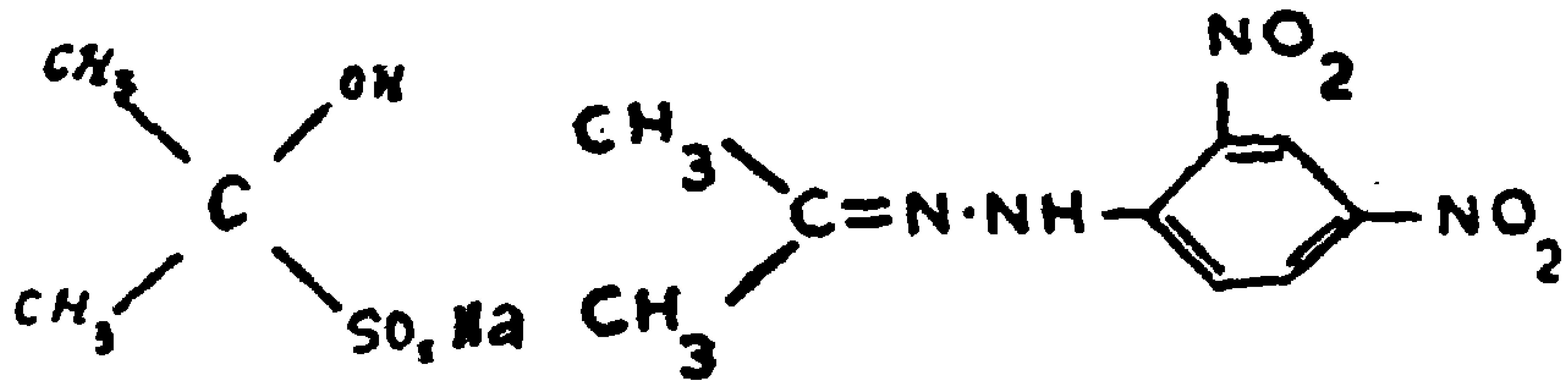
(أ) أضف قطرة من الاسيتون إلى حوالى ١ سم^{3} من محلول نتروبروسيد الصوديوم المجهز حديثاً ، ثم أضف إليه محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف على قطرات ، لاحظ تلون المحلول باللون الأحمر .

استبدل محلول هيدروكسيد الصوديوم بالقاعدة العضوية المسماة بيريدين ولاحظ تلون المحلول باللون الأزرق .

(ب) أضف بضع بلورات من مركب ميتا ـ ثنائي نترو البنزول إلى ١ سم^{3} من الأسيتون ثم أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم المخفف على قطرات ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر .

٤ ـ تكوين مركب مشتق :

يتفاعل الأسيتون ـ مثل الألدهيدات ـ مع بعض المواد المحتوية على الهيدروجين مثل بيكبريتيت الصوديوم معطياً مركبات بالإضافة .



ويتفاعل الأسيتون أيضاً مع بعض المركبات التي تحتوى على الهيدروجين مثل ٢ : ٤ ـ ثنائي نتروفينيل الهيدرازين معطياً مركبات ينفصل عند تكوينها الماء .

(أ) أضف ١ سم^{3} من الأسيتون إلى حوالى ٣ سم^{3} من محلول مشبع من بيكبريتيت الصوديوم في الماء ، ثم رج المحلول مع التبريد ، ولاحظ انفصال راسب أبيض متبلر من مركب الإضافة المتكون .

(ب) أضف بضع قطرات من الأسيتون إلى حوالى ٣ سم^{3} من محلول كبريتات ٢ : ٤ ـ ثنائي نتروفينيل الهيدرازين الكحولي ، ثم سخن المزيج تسخيناً هيناً ، برد المحلول ورشح الراسب الأصفر المتكون ، ثم أعد بلورته من الكحول وعين درجة انصهار البلورات .

درجة الانصهار ١١٨° م .

الأحماض العضوية

تحتوى جميع الأحماض العضوية على المجموعة الحمضية COOH – المسماة بمجموعة الكربوكسيل ، وتنفصل ذرة الهيدروجين المتصلة بهذه المجموعة – فى محاليل الأحماض المائية على هيئة أيون تحل محله المعادن مكونة أملاح هذه الأحماض

وتنقسم الأحماض إلى قسمين رئيسيين هما الأحماض الأليفاتية والأحماض العطرية كما أن هذه تنقسم أيضاً إلى أقسام مختلفة تبعاً لعدد مجموعات الكربوكسيل الموجودة بالجزىء ، أو تبعاً لنوع وعدد المجموعات الأخرى التى تتصل بجزىء الحمض ، فهناك مثلا :

الأحماض الأليفاتية :

وهى تنقسم إلى :

(أ) أحماض أحادية . مثل حمض الفورميك وحمض الخليك وهى تقع تحت مجموعة الأحماض الدهنية .

(ب) أحماض ثنائية القاعدية : مثل حمض الأكساليك .

(حـ) أحماض هيدروكسيلية . مثل حمض الطرطريك وحمض الستريك وهى أحماض عديدة القاعدية .

الأحماض العطرية :

وهى تنقسم إلى :

(أ) أحماض أحادية القاعدية ، مثل حمض البنزويك .

(ب) أحماض هيدروكسيلية . مثل حمض الساليسيليك ، وهو حمض فينولى .

تحضير محلول متعادل من الحمض .

تحتاج بعض التفاعلات المستخدمة فى الكشف عن الأحماض إلى تحضير محلول متعادل من الحمض الذى يمكن تحضيره كما يلى :

أضف محلول هيدروكسيد الأمونيوم إلى محلول الحمض فى الماء (أو إلى الحمض نفسه) حتى يصير المحلول قلوياً (اكشف بواسطة عباد الشمس)، ثم سخن المحلول الناتج إلى درجة الغليان لمدة قصيرة ، وذلك لطرد الزيادة من النشادر – ويحتوى المحلول المتبقى فى هذه الحالة على الملح النشادرى المتعادل للحمض .

الأحماض الأليفاتية

أولا : الأحماض أحادية القاعدية :

تعرف الأحماض الأليفاتية المشبعة ، أحادية القاعدية باسم الأحماض الدهنية حيث أن كثير منها يوجد متحد ضمن مكونات الدهن ، ويرمز لهذه الأحماض بالصيغة الكيميائية العامة $C_nH_{2n}O_2$

حمض الفورميك H.COOH

الخواص الطبيعية :

حمض الفورميك حمض اليفاتى ، أحادى القاعدية ، وهو يعتبر أول أفراد مجموعة الأحماض الأليفاتية المسماة بالأحماض الدهنية .

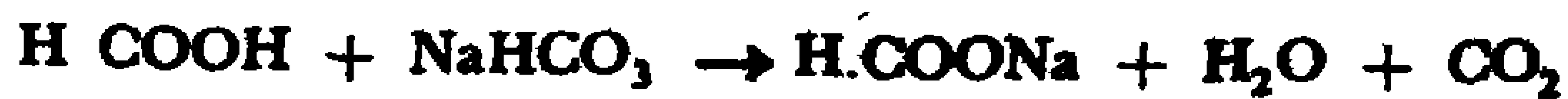
ويوجد حمض الفورميك ضمن إفرازات النمل ، ويمكن الحصول عليه بتقطير النمل نفسه ولهذا فهو يسمى أحياناً حمض النمليك .

وحمض الفورميك سائل عديم اللون ، ذو رائحة نفاذة وتأثير حارق على الجلد وهو أثقل من الماء ، ويمتزج به جميع النسب ، وتذوب جميع أملاح الحمض (الفورمات) فى الماء ما عدا أملاح الفضة والزئبق والرصاص وبعض الأملاح القاعدية .

الخواص الكيميائية :

١ ـ الخاصية الحمضية :

تتميز جميع الأحماض العضوية بالخاصية الحمضية وهى خاصية ناتجة من وجود مجموعة الكربوكسيل ، فهى تتفاعل مع بيكربونات الصوديوم ، مكونة الملح الصوديوى للحمض ويتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون ويعتبر تصاعد هذا الغاز دليلا على وجود مجموعة الكربوكسيل الحرة غير المتحدة .



$$H\,COOH + NaHCO_3 \rightarrow H.COONa + H_2O + CO_2$$

أضف بضع قطرات من حمض الفورميك إلى ١ سم٣ من الماء ، ثم أضف هذا المحلول إلى

١ سم^3 من محلول بيكربونات الصوديوم فى الماء ، ولاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون .

[يجب إجراء هذا الاختبار على البارد ، ولا تعطى أملاح الحمض (الفورمات) هذا الكشف] .

٢ ـ حمض الكبريتيك المركز :

عند تسخين حمض الفورميك مع حمض الكبريتيك المركز ينحل الأول إلى أول أكسيد الكربون والماء .



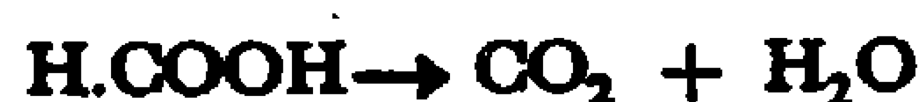
$$HCOOH + H_2SO_4 \rightarrow H_2O + CO$$

ومن المستحسن استخدام ملح الحمض (فورمات) فى هذا الاختبار .

ضع قيلا من فورمات الصوديوم فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز ، وسخن تسخيناً هيناً ـ لاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز أول أكسيد الكربون الذى يشتعل عند حافة الأنبوبة بلهب أزرق .

٣ ـ التأكسد :

حمض الفورميك سريع التأكسد متحولا إلى ثانى أكسيد الكربون والماء .



$$H.COOH \rightarrow CO_2 + H_2O$$

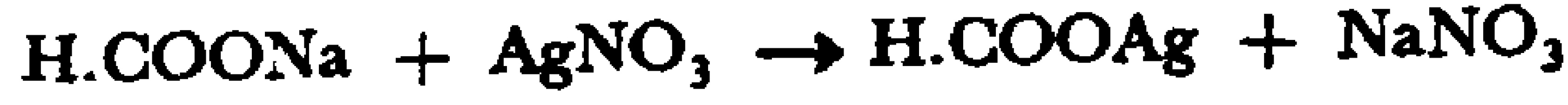
أضف ١٠ سم^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى ١ سم^3 من محلول حمض الفورميك فى الماء ، ثم أضف بضع قطرات من برمنجنات البوتاسيوم ـ لاحظ اختفاء لون البرمنجنات فوراً .

٤ ـ الاختزال :

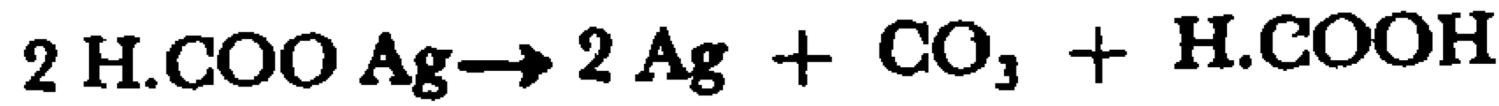
بما أن حمض الفورميك سريع التأكسد ، فهو ينصرف كعامل مختزل فسريعاً ما يختزل أملاح الفضة إلى معدن الفضة ، كما أنه يختزل كلوريد الزئبقيك إلى كلوريك الزئبقوز ، ثم إلى معدن الزئبق ، وذلك فى وجود زيادة من الحمض نفسه :

وخاصية الاختزال التى يتصف بها حمض الفورميك لا تمتلكها بقية الأحماض العضوية ، وذلك لاحتواء حمض الفورميك على ذرة الهيدروجين التى تعطيه تركيباً مشابهاً لتركيب الألدهيدات .





$$H.COONa + AgNO_3 \rightarrow H.COOAg + NaNO_3$$



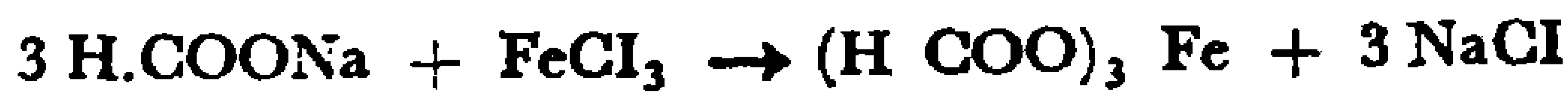
$$2\ H.COO\ Ag \rightarrow 2\ Ag + CO_3 + H.COOH$$

(أ) حضر محلولا متعادلا من الحمض ثم أضف إليه محلول نترات الفضة النشادرى ، ولاحظ تكون راسب أبيض من فورمات الفضة الذى سريعاً ما يتلون باللون الأسود (أو مرآة) لاختزاله إلى معدن الفضة .

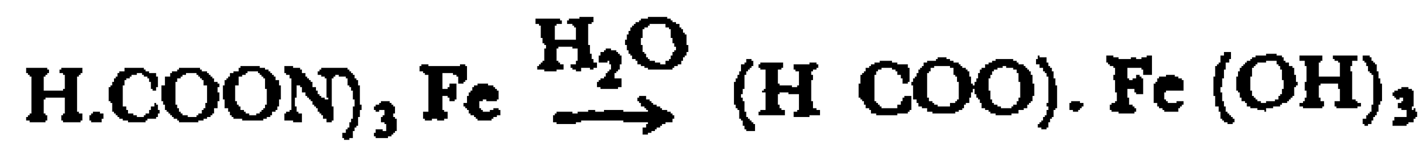
(ب) حضر محلولا متعادلا من الحمض ، ثم أضف إليه محلول كلوريد الزئبقيك ولاحظ تكون راسب أبيض من كلوريد الزئبقوز الذى يختزل إلى معدن الزئبق عند تسخينه مع زيادة من محلول الحمض المتعادل .

٥ – كلوريد الحديديك :

يتفاعل حمض الفورميك (فى محلوله المتعادل) مع كلوريد الحديديك معطياً فورمات الحديديك التى تتحول بالتسخين إلى فورمات الحديديك القاعدية .



$$3\ H.COONa + FeCl_3 \rightarrow (H\ COO)_3\ Fe + 3\ NaCl$$

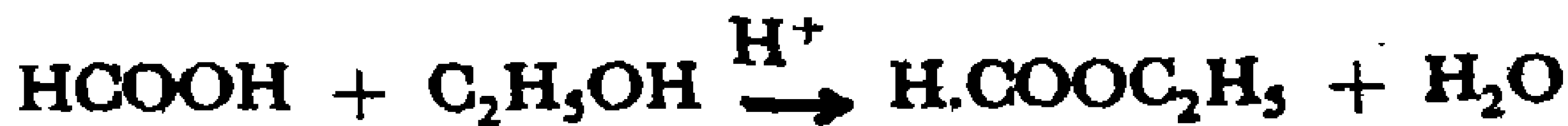


$$H.COON)_3\ Fe \xrightarrow{H_2O} (H\ COO).\ Fe\ (OH)_3$$

أضف بضع قطرات من محلول كلوريد الحديديك إلى محلول حمض الفورميك المتعادل ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر – سخن المحلول ولاحظ ظهور راسب بنى اللون من فورمات الحديديك القاعدية .

٦ – تكوين الأستر :

تتفاعل الكحولات مع الأحماض بفقد الماء لتكوين الأسترات ، وتزداد سرعة هذا التفاعل بإضافة الأحماض القوية مثل حمض الكبريتيك .



$$HCOOH + C_2H_5OH \xrightarrow{H^+} H.COOC_2H_5 + H_2O$$

اخلط ١ سم^3 من حمض الفورميك مع ١ سم^3 من الكحول الأثيلى فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف إلى المزيج ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز ، سخن المخلوط فى حمام مائى لمدة خمس دقائق ، برد المحلول ، ثم صبه فى كأس به محلول مخفف من بيكربونات الصوديوم ، ولاحظ ظهور الرائحة العطرية لاستر فورمات الأثيل .

حمض الخليك $CH_3.COOH$

الخواص الطبيعية :

حمض الخليك ، حمض أليفاتى ، أحادى القاعدية ، وهو يمثل فى خواصه وتفاعلاته مجموعة الأحماض الدهنية أصدق تمثيل : وهو عبارة عن مادة صلبة متبلرة تشبه الثلج ، تنصهر عند درجة ١٧°م . متحولة إلى سائل عديم اللون يغلى عند درجة ١١٦°م ذى رائحة تشبه رائحة الخل .

وحمض الخليك أثقل من الماء ، وهو يمتزج به بجميع النسب ، ويمتص الرطوبة من الجو وهو فى محاليله المخففة غير سام ، إلا أنه بحالته الخالصة ذو تأثير سام حارق على الجلد .

وتذوب جميع أملاح الحمض فى الماء ، ماعدا أملاح الفضة ، والزئبقوز ، وبعض الأملاح القاعدية .

الخواص الكيميائية

١ ـ الخاصية الحمضية :

أضف بضع قطرات من حمض الخليك إلى ١ سم^3 من الماء ، ثم أضف هذا المحلول إلى ١ سم^3 من محلول بيكربونات الصوديوم فى الماء ولاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون .

(أملاح الحمض لا تعطى هذا الاختبار)

٢ ـ حمض الكبريتيك :

ليس لحمض الكبريتيك المركز تأثير محسوس على حمض الخليك . ويحل حمض الكبريتيك المركز أو المخفف محل حمض الخليك ، فى أملاحه ويمكن تمييزه برائحته الخاصة .

٣ ـ التأكسد :

يتميز حمض الخليك بمقاومته لفعل العوامل المؤكسدة ، حتى أنه غالباً ما يستخدم كمذيب لبعض المواد العضوية التى يراد أكسدتها .

(أ) حضر محلولا مخففاً من حمض الخليك فى الماء ، ثم أضف إليه بضع قطرات من محلول برمنجنات البوتاسيوم المخفف ـ لاحظ عدم زوال لون البرمنجنات .

(ب) سخن مخلوطاً مكوناً من ½ سم³ من حمض الخليك الثلجى ، ½ سم³ من حمض النتريك المركز – لا يحدث أى تفاعل محسوس .

٤ – الاختزال :

حمض الخليك ليس له القدرة على الاختزال ، وذلك لمقاومته للتأكسد ، كما سبق شرحه ، وهو يختلف فى هذا عن حمض الفورميك .

(أ) أضف ١ سم³ من محلول الحمض المتعادل ، ١ سم³ من محلول نترات الفضة النشادرى – لاحظ تكون راسب أبيض من خلات الفضة على البارد . الذى يذوب بالتسخين .

(ب) أضف إلى ١ سم³ من محلول الحمض المتعادل ١ سم³ من كلوريد الزئبقيك ، لا يتكون راسب .

٥ – كلوريد الحديديك :

يتفاعل حمض الخليك (فى محلوله المتعادل) مع كلوريد الحديديك مكوناً خلات الحديديك التى تتحول بالتسخين إلى خلات الحديديك القاعدية .



$$3\,CH_3COONa + FeCl_3 \rightarrow (CH_3.COO)_3\,Fe + 3\,NaCl$$



$$(CH_3.COO)_3.Fe \xrightarrow{H_2O} (CH_3.COO).\,Fe\,(OH)_2$$

أضف إلى محلول حمض الخليك المتعادل بضع قطرات من محلول كلوريد الحديديك ، ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر – سخن المحلول لدرجة الغليان ، ولاحظ انفصال راسب بنى من خلات الحديديك القاعدية :

٦ – تكوين الأستر :

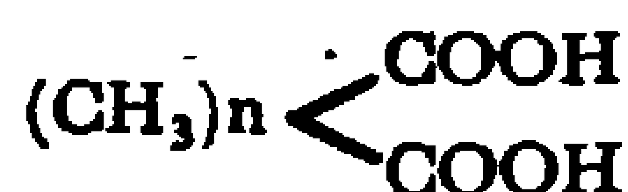
يتفاعل حمض الخليك مع كل من الكحول الإثيلى والكحول الأميلى ويعطى أسترات خلات الأثيل ، وخلات الأميل على الترتيب التى تتميز بروائح عطرية خاصة :

(أ) أضف ١ سم³ من حمض الخليك إلى ١ سم³ من الكحول الاثيلى ثم أضف ½ سم³ من حمض الكبريتيك المركز ، وسخن المزيج فوق حمام مائى لمدة خمس دقائق ، برد المحلول ، ثم صبه فى كأس به محلول بيكربونات الصوديوم ، ولاحظ تصاعد أبخرة خلات الأثيل ذات الرائحة العطرية .

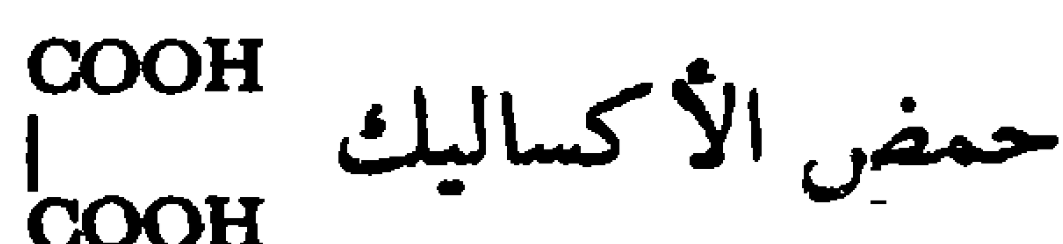
(ب) أعد التجربة السابقة مع استخدام ١ سم³ من الكحول الأميلى ولاحظ الرائحة العطرية لاستر خلات الأميل التى تشبه رائحة الموز .

ثانياً : الأحماض ثنائية القاعدية :

تتميز أعضاء هذه المجموعة بوجود مجموعتين من مجموعات الكربوكسيل فى الجزىء — وتعطى الأحماض ثنائية القاعدية نوعين من الأملاح والأسترات والأميدات . . إلخ ويرمز لها بالصيغة الكيميائية العامة :



حيث تساوى (n) صفراً أو أى عدد صحيح .



الخواص الطبيعية :

حمض الأكساليك حمض ثنائى القاعدية ، وهو يوجد على هيئة مادة صلبة متبلرة تحتوى جزيئين من ماء التبلر ، ويمكن الحصول على الحمض اللامائى بتسخين الحمض عند درجة ٧٠° مئوية لبعض الوقت ، وحمض الأكساليك عديم الرائحة ، ذو طعم لاذع ، وهو سام جداً ، بحيث تكفى جرعة منه ، لا يزيد عن الجرام الواحد لإحداث الموت . وحمض الأكساليك يذوب فى الماء بسهولة ، متوسط الذوبان فى الكحول وقليل الذوبان فى الأثير ، ولكنه عديم الذوبان فى أغلب المذيبات الأخرى مثل الكلوروفورم والبترول .

الخواص الكيميائية :

١ — تأثير الحرارة :

لا يتأثر حمض الأكساليك بدرجات الحرارة المتوسطة ولكنه ينحل ويتكسر إلى حد ما عند تسخينه فى درجات حرارة أعلى من ١٦٠ درجة مئوية — وهو يتسامى فى درجات حرارة أقل من الدرجة المذكورة ، وينحل بعض بخاره إلى غاز ثانى أكسيد الكربون وحمض الفورميك .

ضع بضع بلورات من حمض الأكساليك فى أنبوبة اختبار ، ثم سخنها تسخيناً هيناً ولاحظ التغيرات التالية :

تنصهر البلورات أولا . ثم يتصاعد بخار الماء ، وأخيراً يتسامى الحمض .— لاحظ عدم حدوث تفحم ؟

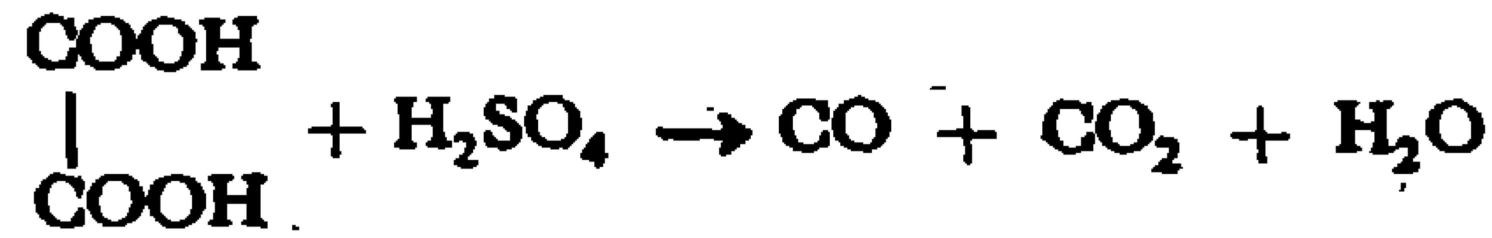
٢ ـ الخاصية الحمضية :

أضف ١ سم^3 من محلول بيكربونات الصوديوم المخفف إلى ١ سم^3 من محلول حمض الأكساليك في الماء ، ولاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون .

أملاح الحمض (الأكسالات) لا تعطى هذا الاختبار .

٣ ـ حمض الكبريتيك المركز :

ينحل حمض الأكساليك فى وجود المواد الماصة للماء . وخاصة حمض الكبريتيك ، إلى أول أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكربون .



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2SO_4 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

ضع قليلا من حمض الأكساليك الصلب فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف إليه ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز لاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غازات أول وثانى أكسيد الكربون ، وعدم حدوث تفحم :

٤ ـ التأكسد :

يتصرف حمض الأكساليك كعامل مختزل ، وذلك لسهولة تأكسده إلى ثانى أكسيد الكربون والماء فى وجود بعض المواد المؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم وحمض النتريك المركز .

أضف بضع قطرات من حمض الكبريتيك المخفف إلى ١سم^3 من محلول حمض الأكساليك فى الماء ، ثم أضف بضع قطرات من محلول برمنجنات البوتاسيوم ، سخن المحلول تسخيناً هيناً ولاحظ اختفاء لون البرمنجنات .

٥ ـ كلوريد الكالسيوم :

أضف ١ سم^3 من محلول كلوريد الكالسيوم إلى ١ سم^3 من محلول الحمض المتعادل ولاحظ انفصال راسب أبيض من أكسالات الكالسيوم ـ اختبر ذوبان الراسب فى الأحماض ، ولاحظ أنه يذوب فى الأحماض المعدنية ، ولا يذوب فى حمض الخليك .

٦ ـ كلوريد الحديديك :

لا يعطى كلوريد الحديديك مع محلول الحمض المتعادل أى لون مميز :

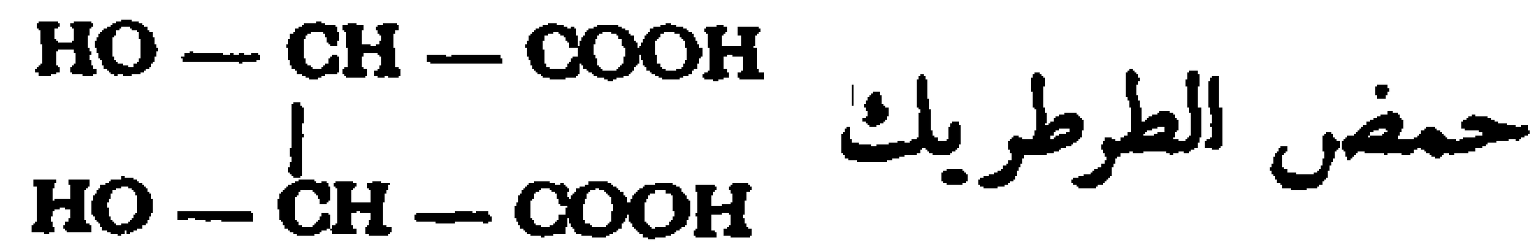
٧ – نترات الفضة :

أضف ١ سم^3 من محلول نترات الفضة إلى حوالى ١ سم^3 من محلول الحمض المتعادل ولاحظ تكون راسب أبيض من إكسالات الفضة – اختبر ذوبان الراسب فى كل من هيدروكسيد الأمونيوم وحمض النتريك المخفف (يذوب فى كلتا الحالتين) .

ثالثاً – الأحماض الهيدروكسيلية :

تحتوى هذه الأحماض على مجموعة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل علاوة على احتوائها على مجموعة الكربوكسيل .

وبعض هذه الأحماض ذات أهمية خاصة ، وذلك لأنها توجد طبيعياً فى أجسام بعض الحيوانات والنباتات مثل حمض اللاكتيك وحمض الطرطريك وحمض الستريك .



الخواص الطبيعية :

حمض الطرطريك حمض ثنائى القاعدية ، يحتوى على مجموعتين من مجموعات الهيدروكسيل. وحمض الطرطريك عبارة عن مادة صلبة متبلرة ذات مذاق حمضى وهو يذوب فى كل من الماء والكحول . عديم الذوبان فى الأثير ، وينصهر عند درجة ١٦٩ مئوية .

الخواص الكيميائية :

١ – تأثير الحرارة :

يتحول حمض الطرطريك . عند تسخينه . إلى الأنهدريد الذى سريعاً ما ينحل إلى حمض البيروفيك . وكثير من النواتج الأخرى .

سخن كمية صغيرة من حمض الطرطريك . أو أحد أملاحه : فى أنبوبة اختبار جافة تسخيناً هيناً ، لاحظ تصاعد أبخرة حمضية التأثير تحتوى على الأسيتالدهيد والأسيتون وحمض الفورميك . . . إلخ . وتشبه رائحة الأبخرة رائحة السكر المحترق – لاحظ حدوث تفحم .

٢ – الخاصية الحمضية :

أضف ١ سم^3 من محلول حمض الطرطريك فى الماء إلى ١ سم^3 من محلول بيكربونات

الصوديوم فى الماء ، ولاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون .

(تعطى أملاح « الطرطرات » هذا الاختبار)

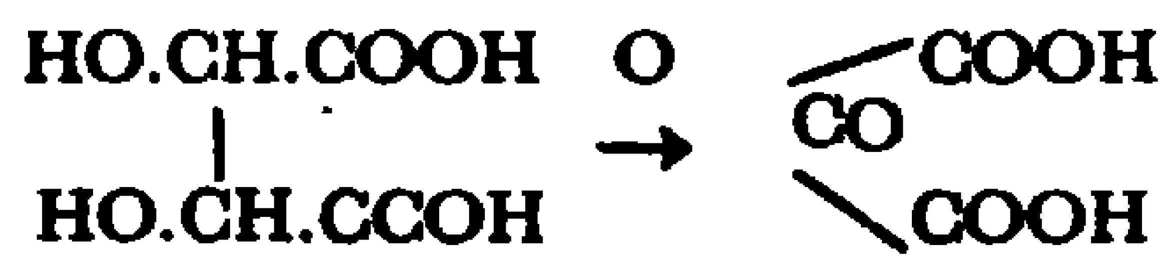
٣ ـ حمض الكبريتيك المركز :

ينحل حمض الطرطريك ، فى وجود المواد الماصة للماء ، وخاصة فى وجود حمض الكبريتيك المركز .

أضف ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز إلى كمية صغيرة من حمض الطرطريك الصلب . ثم سخن ، ولاحظ حدوث تفحم سريع ، وتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون .

٤ ـ التأكسد :

يتأكسد حمض الطرطريك بسهولة متحولا إلى حمض الطرطرونيك وأخيراً إلى ثانى أكسيد الكربون والماء .



(أ) أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من حمض الكبريتيك المخفف إلى $1\frac{1}{2}$ سم^3 من محلول حمض الطرطريك فى الماء ، ثم أضف ١ سم^3 من محلول ثانى كرومات البوتاسيوم سخن المحلول الناتج ولاحظ تصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون وتحول لون المحلول إلى اللون الأخضر .

(ب) أضف $\frac{1}{2}$ سم^3 من حمض الكبريتيك المخفف إلى ١ سم^3 من محلول حمض الطرطريك فى الماء . ثم أضف بضع قطرات من محلول برمنجنات البوتاسيوم لاحظ اختفاء لون البرمنجنات .

٥ ـ الاختزال :

يتصرف حمض الطرطريك وأملاحه كعامل مختزل . وذلك نتيجة لسهولة تأكسده فهو يختزل محلول نترات الفضة النشادرى إلى معدن الفضة ويستخدم هذا التفاعل فى صناعة المرايا .

(أ) أضف ٢ سم^3 من محلول نترات الفضة النشادرى إلى ١ سم^3 من محلول حمض الطرطريك المتعادل ، ثم دفئ المحلول بغمره فى كأس به ماء ساخن . لاحظ تكون مرآة من الفضة على جدار الأنبوبة الداخلى .

(ب) أضف ١ سم^3 من محلول نترات الفضة إلى ١ سم^3 من محلول الحمض المتعادل ـ لاحظ تكون راسب أبيض من طرطرات الفضة .

٦ ـ أملاح حمض الطرطريك :

تتميز بعض أملاح حمض الطرطريك بكونها قليلة الذوبان فى الماء وهى بذلك تستخدم فى التعرف أو الكشف عن الحمض ، ومن أمثلة هذه الأملاح طرطرات الكالسيوم وطرطرات البوتاسيوم الهيدروجينية .

(أ) أضف بضع قطرات من محلول كلوريد الكالسيوم إلى ١ سم^{٣} محلول حمض الطرطريك المتعادل ـ لاحظ تكون راسب أبيض من طرطرات الكالسيوم ببطء ، وذلك بعد رج المحلول لفترة قصيرة ـ اختبر ذوبان الراسب ولاحظ أنه يذوب فى كل من الأحماض المعدنية وحمض الخليك .

(ب) أضف ١ سم^{٣} من محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم إلى ١ سم^{٣} من محلول مركز من حمض الطرطريك فى الماء ، ولاحظ انفصال راسب أبيض متبلر من طرطرات البوتاسيوم الهيدروجينية على البارد .

٧ ـ اختبارات ذات ألوان مميزة :

يعطى حمض الطرطريك ألواناً مميزة مع بعض المواد الكاشفة ، كما يلى :

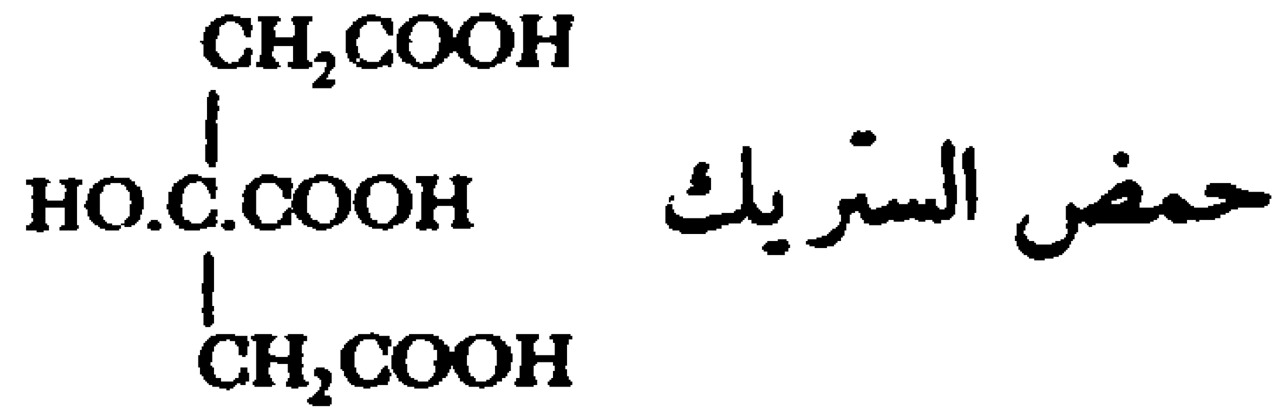
(أ) أضف بضع قطرات من محلول نترات الكوبلت إلى سم^{٣} من محلول حمض الطرطريك فى الماء ، ثم أضف زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم (حوالى ٢ سم^{٣}) لاحظ أن المحلول يبقى عديم اللون فى البارد ، ويتحول إلى اللون الأزرق بالتسخين ـ برد المحلول ، ولاحظ اختفاء اللون مرة أخرى .

(ب) أضف ١ سم^{٣} من محلول الريزورسينول إلى ١ سم^{٣} من محلول حمض الطرطريك فى الماء ، ثم أضف ١ سم^{٣} من حمض الكبريتيك المركز بحيث ينزلق على جدار الأنبوبة مكوناً طبقة منفصلة بقاع الأنبوبة ، سخن تسخيناً هيناً بغمر المزيج فى كأس به ماء ساخن ولاحظ ظهور حلقة بنفسجية عند سطح الانفصال .

(حـ) أضف قطرة من محلول كبريتات الحديدوز إلى ٢ سم^{٣} من محلول حمض الطرطريك ، ثم أضف محلول فوق أكسيد الهيدروجين المخفف ، على قطرات حتى يتحول لون المحلول إلى الأخضر ، أضف زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم ، لاحظ تلون المحلول باللون البنفسجى .

(د) اخلط بضع بلورات من حمض الطرطريك مع بضع بلورات من مركب بيتا ـ نافثول فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف $\frac{١}{٢}$ سم^{٣} من حمض الكبريتيك المركز وسخن ، لاحظ تلون المحلول باللون الأخضر ـ خفف المحلول بالماء ولاحظ تغير اللون الأخضر إلى البرتقالى .

حمض السّتريك


$$HO.C(CH_2COOH)(COOH)CH_2COOH$$

الخواص الطبيعية :

حمض السّتريك :

حمض ثلاثى القاعدة ، يحتوى جزيؤه على مجموعة واحدة من مجموعات الهيدروكسيل ، وهو عبارة عن مادة متبلرة صلبة ، ويوجد حمض السّتريك فى عصير الليمون وهو يذوب فى الماء ، ويذوب بقلة فى الأثير ، وهو يفقد ماء التبلر عند تسخينه إلى حوالى ٢٣٠° مئوية متحولا إلى الحمض اللامائى الذى ينصهر عند درجة ١٥٣°م ، ويعطى حمض السّتريك ثلاثة أنواع من الأملاح والاسترات .

الخواص الكيميائية :

١ ـ تأثير الحرارة :

ينحل حمض السّتريك وأملاحه بتأثير الحرارة إلى عديد من المركبات ، سخن كمية قليلة من حمض السّتريك فى أنبوبة اختبار جافة ولاحظ تصاعد بعض الأبخرة النفاذة ، وحدوث تفحم فى النهاية .

٢ ـ حمض الكبريتيك المركز :

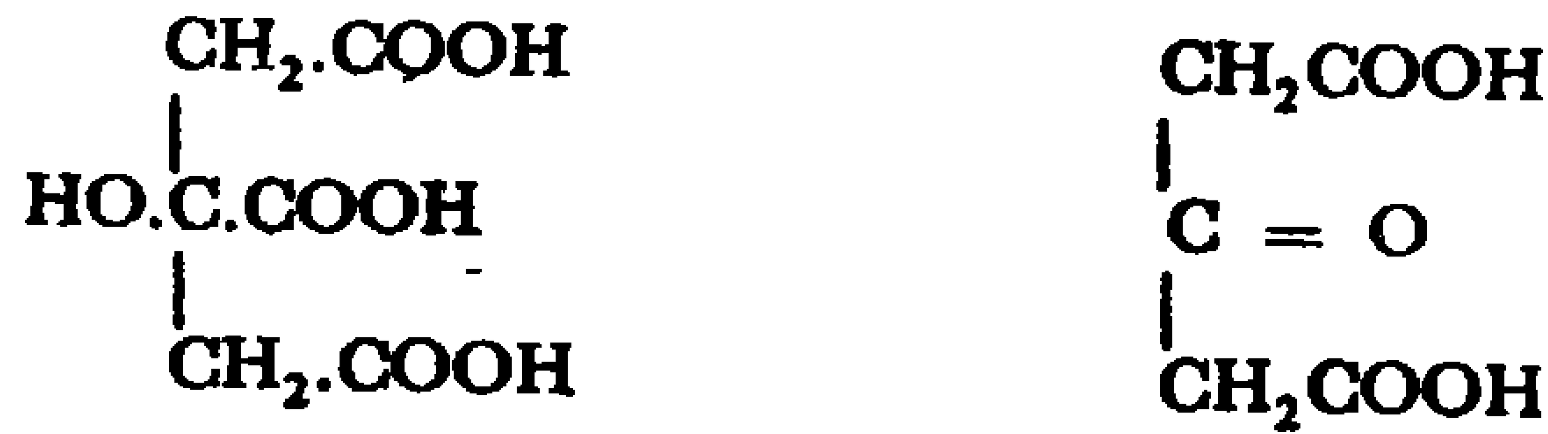
يؤثر حمض الكبريتيك المركز فى حمض السّتريك بنفس الطريقة التى تؤثر بها فى حمض الأكساليك . ولا يتفحم حمض السّتريك فى وجود حمض الكبريتيك المركز . ولكنه يعطى محلولا أصفر اللون يميل إلى اللون البنى يحتوى على حمض ثنائى كربوكسيل الأسيتون .

أضف ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز إلى كمية صغيرة من حمض السّتريك الصلب ، ثم سخن بشدة ، لاحظ تصاعد غازات أول وثانى أكسيد الكربون . وثانى أكسيد الكبريت ، وأن المحلول قد يتلون باللون الأصفر .

٢ ـ اختبار دينجز :

يتأكسد حمض السّتريك ، فى وجود العوامل المؤكسدة إلى كثير من النواتج فهو يتأكسد

فى وجود برمنجنات البوتاسيوم إلى حمض ثانى كربوكسيل الأسيتون :



أضف ١ سم^3 من محلول دينيجز رقم ١ (محلول كبريتات الزئبقيك) إلى ٣ سم^3 من محلول حمض الستريك المتعادل ، ثم يسخن المحلول لدرجة الغليان – أضف قطرتين من محلول دينيجز رقم ٢ (محلول برمنجنات البوتاسيوم ٢ ٪) ولاحظ زوال لون البرمنجنات على الفور وتكون راسب أبيض من ملح الزئبق المزدوج لكل من حمض الكبريتيك وثانى كربوكسيل الأسيتون :

٣ – الاختزال :

يتصرف حمض الستريك كعامل مختزل ، وذلك نتيجة لسهولة تأكسده إلا أن قدرته على الاختزال أقل من قدرة حمض الطرطريك :

أضف ٢ سم^3 من محلول نترات الفضة النشادرى إلى ١ سم^3 من محلول حمض الستريك المتعادل . ثم دفئ المحلول بغمره فى كأس به ماء ساخن – لاحظ عدم حدوث تغير ظاهر – سخن المحلول لدرجة الغليان لفترة قصيرة ولاحظ تكون مرآة من الفضة أو راسب أسود ببطء ملحوظ .

٤ – كلوريد الكالسيوم :

أضف ١ سم^3 من محلول كلوريد الكالسيوم إلى ١ سم^3 من محلول حمض الستريك المتعادل ، ولاحظ عدم تكون راسب على البارد ، أو رج المحلول – سخن المحلول لدرجة الغليان لمدة قصيرة ، ولاحظ تكون راسب أبيض من نترات الكالسيوم .

(يستخدم هذا الاختبار للتفرقة بين حمض الستريك وبين حمضى الأكساليك والطرطريك)

٦ – تكوين الأسيتون :

عند تأكسد حمض الستريك بواسطة برمنجنات البوتاسيوم ، يكون الإسيتون من بين نواتج التفاعل .

أضف بضع قطرات من محلول برمنجنات البوتاسيوم إلى ٢ سم^3 من محلول مركز من حمض

الستريك فى حمض الخليك ، ولاحظ اختفاء لون البرمنجنات . أضف ١ سم^3 من محلول اليود ، وتكون راسب أصفر من اليودوفورم :

تستخدم التفاعلات السابقة فى الكشف عن أملاح الأحماض (الأكسالات والطرطرات والسترات) .

الأحماض العطرية

أهم أعضاء مجموعة الأحماض العطرية ، هى الأحماض التى توجد فيها مجموعة الكربوكسيل COOH – مرتبطة ارتباطاً مباشراً مع نواة البنزول مثل حمض البنزويك وحمض الساليسيليك .

حمض البنزويك $C_6H_5.COOH$

الخواص الطبيعية :

يوجد حمض البنزويك بين مكونات صمغ البنزوين ، وفى بعض أنواع البلسم والراتنج ، ويمكن تحضيره من صمغ البنزوين بتسخين الصمغ حيث يتسامى الحمض .

وحمض البنزويك مادة صلبة متبلرة تتسامى بالتسخين ، ذات رائحة عطرية خفيفة وهو قليل الذوبان فى الماء البارد (٠٫٣ ٪) متوسط الذوبان فى الماء الساخن عند درجة الغليان (٦ ٪).

الخواص الكيميائية :

١ – الخاصية الحمضية :

أذب بضع بلورات من حمض البنزويك فى ٢ سم^3 من محلول الكحول فى الماء (١ سم^3 من كل منهما) ثم أضف ٢ سم^3 من محلول بيكربونات الصوديوم فى الماء ، لاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون :



$$C_6H_5COOH + NaHCO_3 \rightarrow C_6H_5COONa + CO_2 + H_2O$$

يستخدم هذا التفاعل للكشف عن مجموعة الكربوكسيل الحرة غير المتحدة ويجب إجراؤه على البارد ، ويمكن إجراء الاختبار بإضافة الحمض الصلب إلى محلول بيكربونات الصوديوم فى الماء .

٢ – إزالة مجموعة الكربوكسيل :

من أهم الفروق القائمة بين الأحماض الأليفاتية والأحماض العطرية هى أنه يسهل إزالة مجموعة الكربوكسيل من الأحماض الأخيرة « بتسخينها مع هيدروكسيد الصوديوم الصلب أو مع جير الصودا » .



$$C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_6 + CO_2$$

اخلط جيداً كميات متساوية من حمض البنزويك مع جير الصودا ثم ضع الخليط فى أنبوبة اختبار جافة ، وغطه بطبقة أخرى من جير الصودا – سخن المخلوط تسخيناً شديداً مبتدءاً من الطبقة العليا أولا ، لاحظ تصاعد أبخرة البنزول ذات الرائحة الخاصة والتى تشتعل عند فوهة الأنبوبة، عند تعرضها للهب .

٣ – حمض الكبريتيك المركز :

لا يتفحم حمض البنزويك فى وجود حمض الكبريتيك المركز ، ولكنه يتسامى .

ضع بضع بلورات من حمض البنزويك فى أنبوبة اختبار جافة ؛ ثم أضف ١ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز ، وسخن ، لاحظ عدم حدوث تفحم ، وأن حمض البنزويك يتسامى متكثفاً على الأجزاء العليا الباردة من الأنبوبة .

٤ – كلوريد الحديديك :

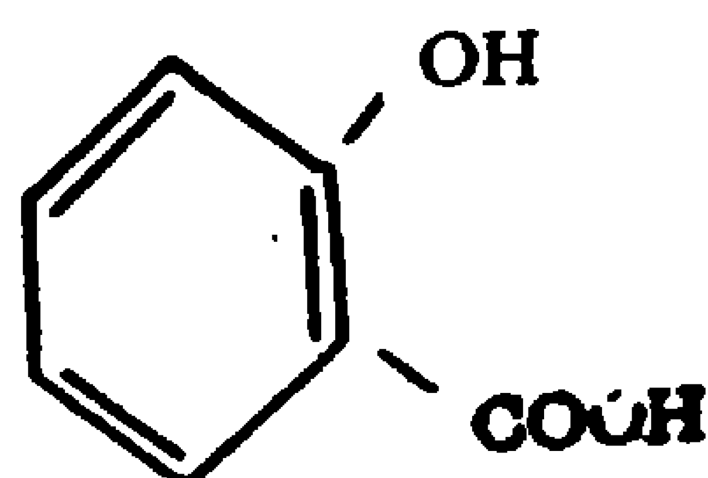
أضف بضع قطرات من محلول كلوريد الحديديك إلى ١ سم^3 من محلول حمض البنزويك المتعادل ولاحظ تكون راسب بنى فاتح اللون من بنزوات الحديديك القاعدية – أضف حمض الهيدروكلوريك المخفف ولاحظ ذوبان الراسب .

٥ – تكوين الأستر :

يعطى حمض البنزويك استرات ذات رائحة عطرية مع بعض الكحولات مثل استر بنزوات الأثيل .

أذب كمية صغيرة من حمض البنزويك فى ١ سم^3 من الكحول الأثيلى فى أنبوبة اختبار جافة . ثم أضف قطرتين من حمض الكبريتيك المركز . سخن المخلوط فوق حمام مائى لمدة خمس دقائق – صب محتويات الأنبوبة فى كأس به محلول مخفف من بيكربونات الصوديوم فى الماء . ولاحظ تصاعد أبخرة بنزوات الأثيل ذات الرائحة العطرية المميزة .

حمض الساليسيلك



الخواص الطبيعية :

ينتمى حمض الساليسيليك إلى مجموعة الأحماض العطرية الهيدروكسيلية ، وهو عبارة عن مادة متبلرة ، قليلة الذوبان فى الماء ، تنصهر عند درجة ١٥٥ مئوية ، وهو يتسامى بالتسخين البطىء ، ولكنه يتكسر عند تسخينه تسخيناً سريعاً . وحمض الساليسيليك سام التأثير ولو أنه يستخدم فى الطب على هيئة مركب مشتق منه يسمى حمض الأسيتايل ساليسيليك والذى يباع تحت اسم (الإسبرين) — ويستخدم محلول حمض السالسيليك فى الكحول فى تفتيت وإزالة قشور الجلد الجاف ، كما يستخدم ملحه الصوديوى « ساليسيلات الصوديوم » فى علاج حالات الروماتزم .

الخواص الكيميائية :

١ — الخاصية الحمضية :

أذب قدراً صغيراً من حمض الساليسيليك فى ٢ سم٣ من الكحول فى الماء (١ سم٣ من كل منهما) ، ثم أضف $\frac{1}{2}$ سم٣ من محلول بيكربونات الصوديوم . ولاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون .

٢ — إزالة مجموعة الكربوكسيل :

ينحل حمض الساليبيليك عند تسخينه سريعاً ، خاصة فى وجود جير الصودا أو هيدروكسيد الصوديوم الصلب معطياً الفينول وثانى أكسيد الكربون .


$$HO\,C_6H_4COOH \rightarrow C_6H_5OH + CO_2$$

اخلط جيداً كميات متساوية من حمض الساليسيليك وجير الصودا ثم ضع المخلوط فى أنبوبة إختبار جافة ، وغطه بطبقة سميكة من جير الصودا سخن المخلوط تسخيناً شديداً مبتدءاً من الطبقة العليا أولا — لاحظ تصاعد أبخرة الفينول ذات الرائحة النفاذة .

٣ — حمض الكبريتيك المركز :

يتفحم حمض الساليسيليك ببطء عند تسخينة ، وفى وجود حمض الكبريتيك المركز ، ويتصاعد كل من غازى أول وثانى أكسيد الكربون .

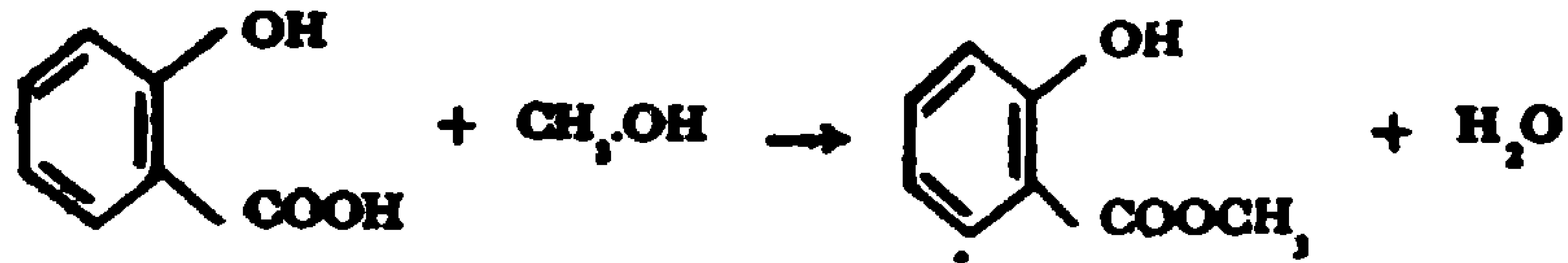
أضف بضع بلورات من حمض الساليسيليك إلى ١ سم٣ من حمض الكبريتيك المركز ، ثم سخن ، لاحظ أن بلورات الحمض تبتدئ فى الذوبان تدريجياً ، وأن المحلول يتلون باللون البنى مع حدوث فوران بسيط نتيجة لتصاعد غازى أول وثانى أكسيد الكربون .

٤ ـ كلوريد الحديديك :

أذب بضع بلورات من حمض الساليسيليك فى ١ سم٣ من الكحول الأثيلى . ثم أضف قطرة من محلول كلوريد الحديديك ـ لاحظ تلون المحلول باللون البنفسجى . أضف حمض الهيدروكلوريك المخفف ولاحظ زوال اللون .

٥ ـ تكوين الأستر :

يتفاعل حمض الساليسيليك مع الكحول المثيلى مكوناً استر ساليسيلات الميثيل المعروفة باسم زيت (الونترجرين) ، التى تتميز برائحة خاصة نفاذة تشبه رائحة الكافور .



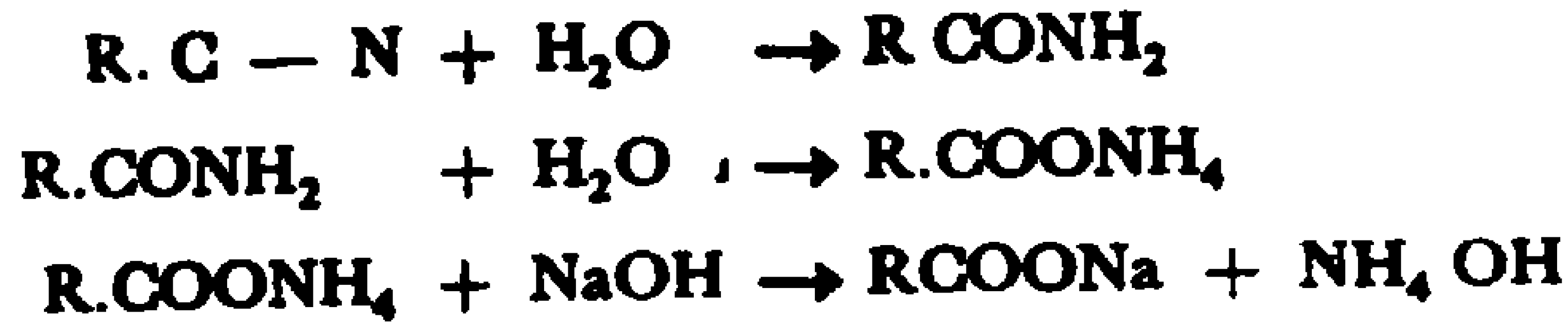
أذب كمية صغيرة من حمض الساليسيليك فى ١ سم٣ من الكحول المثيلى فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف قطرتين من حمض الكبريتيك المركز . وسخن المخلوط فوق حمام مائى لمدة خمس دقائق ، صب محتويات الأنبوبة فى كأس به محلول بيكربونات الصوديوم ولاحظ تصاعد أبخرة إستر ساليسيلات المثيل ذات الرائحة النفاذة .

أملاح الأمونيوم

(والأميدات والسيانيدات)

تتفق جميع أملاح الأمونيوم والأميدات والأيميدات والسيانيدات فى أنها تتحلل فى وجود محلول هيدروكسيد الصوديوم تحللا مائياً إلى النشادر والملح الصوديوى للحمض العضوى .

وتزداد سرعة وسهولة هذا التفاعل فى الاتجاه ـ السيانيدات ثم الأميدات والأيميدات ، ثم أملاح الأمونيوم لأن السيانيد العضوى يتحلل أولا إلى الأميد ثم أخيراً إلى ملح الأمونيوم ـ وهذا بدوره يعطى مع هيدروكسيد الصوديوم ملح الحمض والنشادر .



$$R.C - N + H_2O \rightarrow R\,CONH_2$$

$$R.CONH_2 + H_2O \rightarrow R.COONH_4$$

$$R.COONH_4 + NaOH \rightarrow RCOONa + NH_4\,OH$$

أملاح الأمونيوم :

أملاح الأمونيوم عبارة عن مواد صلبة عديمة اللون سهلة الذوبان فى الماء البارد ويمكن الكشف عنها كما يلى :

١ – تتفاعل أملاح الأمونيوم مع القلويات بسهولة معطية ملح الحمض الصوديومى والنشادر .

(أ) أخلط جيداً قدراً صغيراً من ملح الأمونيوم مع قدر آخر من كربونات الصوديوم الصلبة فى جفنة أو هاون ، ثم أضف بضع قطرات من الماء إلى الخليط واصحنه جيداً ـ لاحظ تصاعد رائحة غاز النشادر .

(يستخدم هذا الاختبار فى التفرقة بين أملاح الأمونيوم وبين الأميدات والأيميدات والسيانيدات) .

(ب) أضف إلى قدر صغير من ملح الأمونيوم الصلب ١ سم٣ من محلول هيدروكسيد الصوديوم البارد . ثم رج المزيج جيداً ـ لاحظ تصاعد رائحة غاز النشادر .

(الأميدات والأيميدات والسيانيدات لا تعطى هذا الاختبار على البارد) .

٢ – تعطى محاليل أملاح الأمونيوم فى الماء مع كل من محلولى كلوريد الحديديك وكلوريد الكالسيوم التفاعلات الخاصة بمحاليل الأحماض المتعادلة ويمكن الكشف عن الحمض العضوى بالطرق السابق توضيحها .

اليوريا

الخواص الطبيعية :

اليوريا أو البولينا عبارة عن مادة صلبة متبلرة عديمة الرائحة ملحية المذاق وهى تنصهر عند درجة ١٣٢ مئوية ، وتنحل إذا ارتفعت درجة الحرارة عن ذلك – واليوريا سهلة الذوبان فى الماء وفى الكحول . عديمة الذوبان فى الأثير .

الخواص الكيميائية :

١ ـ اختبار هيدروكسيد الصوديوم :

تنحلل اليوريا – مثل بقية الأميدات ـ تحللا مائيا فى وجود القلويات إلى النشادر وحمض

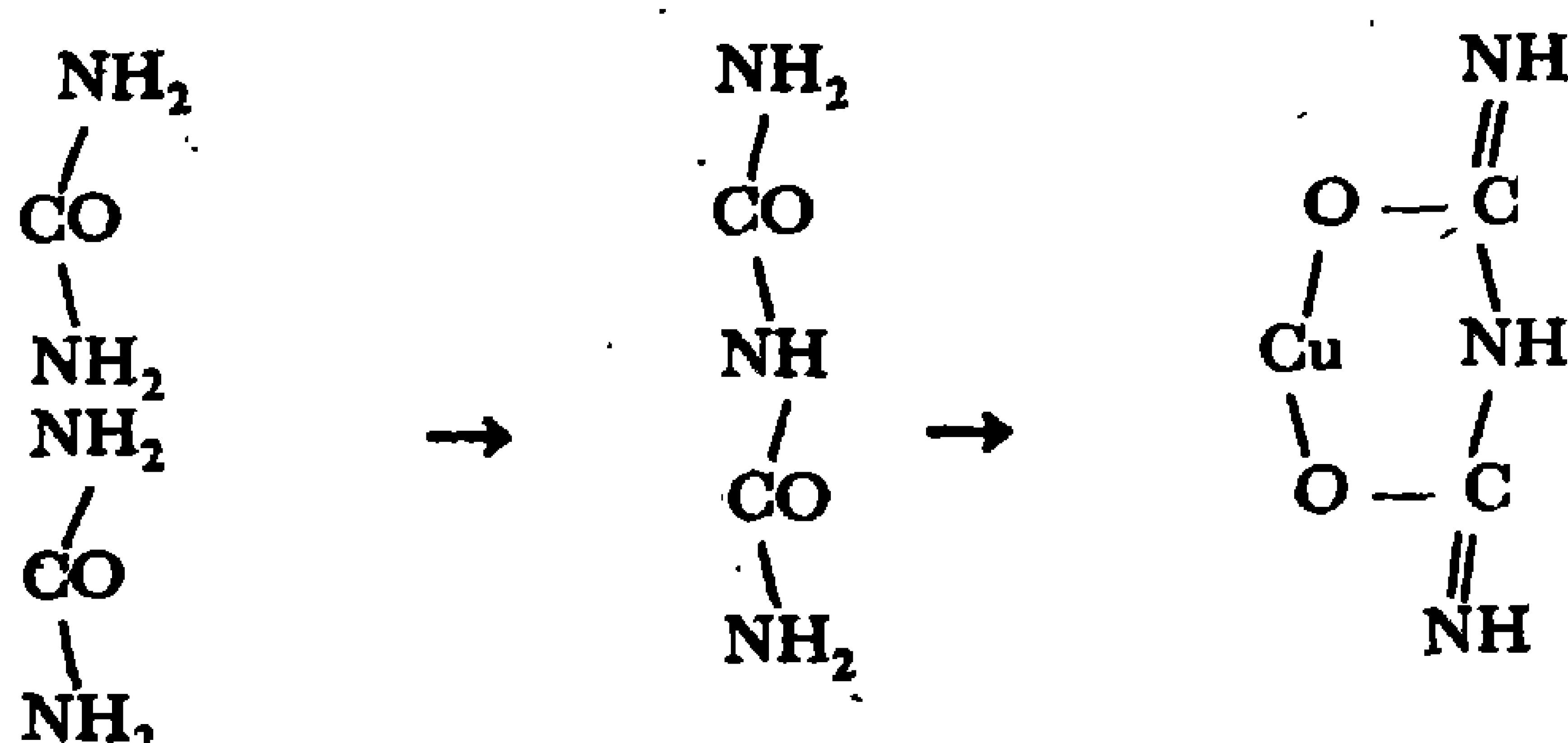
الكربونيك ، ويجرى التفاعل ببطء فى المحاليل :

(أ) سخن قدراً صغيراً من اليوريا فى محلول هيدروكسيد الصوديوم لدرجة الغليان ولاحظ تصاعد رائحة النشادر بعد غليان المحلول لفترة طويلة – أضفت إلى المحلول حمض الكبريتيك المخفف ، ولاحظ حدوث فوران نتيجة لتكوين كربونات الصوديوم ، وتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون

(ب) سخن كمية صغيرة من اليوريا مع هيدروكسيد الصوديوم الصلب أو مع جير الصودا ، ولاحظ تصاعد غاز النشادر فوراً .

٢ – اختبار البيوريت :

عند تسخين اليوريا فى درجة حرارة أعلى من درجة انصهارها ينتج كثير من المركبات من أهمها البيوريت والنشادر ، ويكون مركب البيوريت مع النحاس ملحاً ذو لون مميز .



سخن كمية صغيرة من اليوريا الصلبة فى أنبوبة اختبار جافة ، حتى تنصهر ، ولاحظ تصاعد غاز النشادر – أذب الصلب الأبيض المتبقى فى محلول هيدروكسيد الصوديوم ، أضف قطرة واحدة من محلول مخفف جداً من كبريتات النحاس فى الماء ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر البنفسجى .

٣ – أملاح اليوريا :

١ – أضف بضع قطرات من حمض النتريك المركز إلى محلول مركز من اليوريا فى الماء ولاحظ انفصال راسب أبيض متبلر من نترات اليوريا .

(ب) أضف ١ سم^3 من محلول مركز من حمض الأكساليك فى الماء إلى ١ سم^3 من محلول اليوريا المركز ، ولاحظ انفصال راسب أبيض متبلر من أكسالات اليوريا .

٤ ــ اختبار الهيبوبروميت :

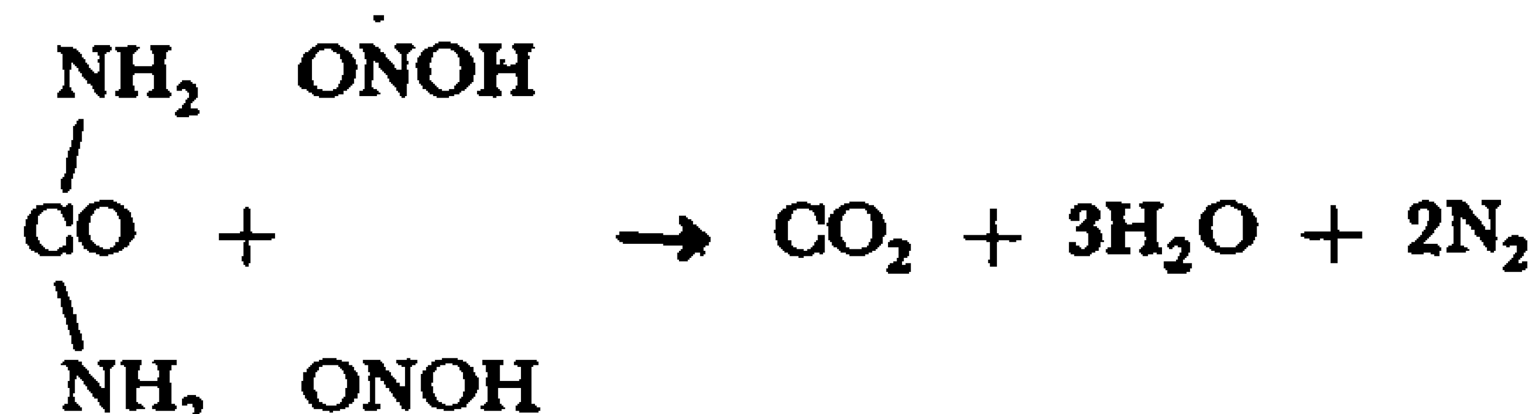


$$NH_2.CO.NH_2 + 3NaOBr \rightarrow N_2 + CO_2 + 3NaBr + 2H_2O$$

أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم على قطرات إلى ١ سم³ من ماء البروم حتى يتلون المحلول باللون الأصفر الباهت ، ثم أضف ١ سم³ من محلول اليوريا فى الماء – لاحظ تصاعدغاز النتروجين .

٥ ــ حمض النيتروز :

يتفاعل حمض النيتروز مع اليوريا – مثل محلول الهيبوبروميت – معطياً غاز ثانى أكسيد الكربون والنتروجين .



$$CO(NH_2)_2 + 2\,ONOH \rightarrow CO_2 + 3H_2O + 2N_2$$

أذب بضع بلورات من نتريت الصوديوم فى ٢ سم³ من الماء ، ثم أضف ٢ سم³ من حمض الهيدروكلوريك المخفف البارد – أضف محلول اليوريا إلى المحلول الأزرق الناتج ولاحظ تصاعد النيتروجين .

الفينولات

الفينولات مركبات عطرية تحتوى على مجموعة الهيدروكسيل التى ترتبط ارتباطاً مباشراً بنواة البنزول ، والفينولات أحادية الهيدروكسيل تحتوى على مجموعة واحدة من مجموعات الهيدروكسيل مثل مركبات الفينول .

الفينول  $C_6H_5.OH$

الخواص الطبيعية :

يوجد الفينول على هيئة بلورات أبرية عديمة اللون – والفينول لا يتميع ولكنه يمتص الماء من الهواء فى وجود أية شوائب ، حتى ولو وجدت هذه الشوائب بكميات ضئيلة جداً – متحولا إلى

سائل ذى رائحة خاصة معروفة ـ الفينول يذوب فى أغلب المذيبات العضوية ولكنه يذوب فى الماء فى حدود معينة ، ويساعد الفينول على تخثر البروتينات ، وهو لهذا ضار جداً بالأنسجة كما أنه سام :

الخواص الكيميائية :

يكون الفينول مع الماء فى درجات الحرارة العادية طبقتين سائلتين ، الطبقة العليا منها عبارة عن محلول الفينول فى الماء ، والطبقة السفلى عبارة عن محلول من الماء فى الفينول ، وعندما ترتفع درجة الحرارة تذيب طبقة الماء بعضاً من الفينول وتذيب طبقة الفينول بعضاً من الماء حتى يصبح تركيب الطبقتين آخر الأمر متشابهاً ، ونحصل على محلول متجانس .

ضع ١ سم٣ من الفينول فى أنبوبة اختبار ، ثم أضف حوالى ٣ سم٣ من الماء ولاحظ انفصال المحلول إلى طبقتين – سخن المزيج تدريجياً ولاحظ اختبار الطبقتين عند درجات الحرارة العالية ـ – برد المحلول ، ولاحظ إنفصاله مرة أخرى إلى طبقتين :

٢ ـ الذوبان فى القلويات :

يحتوى الفينول على مجموعة هيدروكسيل مرتبطة بنواة البنزول ، وهذه المجموعة تعطيه بعض الصفات الحمضية ، ويمكن اعتبار خواصه وسطاً بين الكحولات وبين الأحماض ، فهو يذوب فى القلويات مكوناً فينولات الصوديوم ، ولكنه لا يتفاعل مع الكربونات .



$$C_6H_5OH + HaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

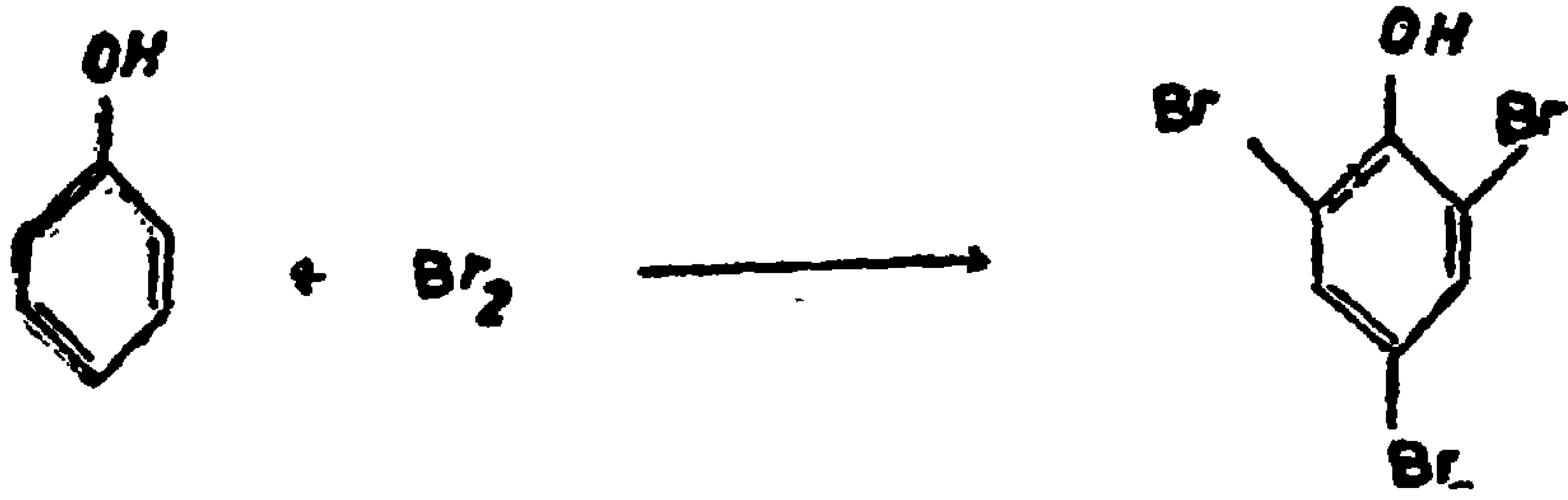
أضف بضع قطرات من الفينول إلى ١ سم٣ من محلول هيدروكسيد الصوديوم ولاحظ ذوبان الفينول – أمرر غاز ثانى أكسيد الكربون فى جزء من المحلول ولاحظ انفصال الفينول مما يدل على ضعف الخواص الحمضية للفينول – أضف حمض الهيدروكلوريك إلى جزء آخر من المحلول ، ولاحظ انفصال الفينول .

٣ ـ تأثير الهالوجينات :

يتفاعل الفينول مع الهالوجينات معطياً مركبات تحتوى على ذرة واحدة إلى خمس ذرات من الهالوجين . ويتكون ثلاثى برومو الفينول فور إضافة ماء البروم إلى محلول الفينول فى الماء .

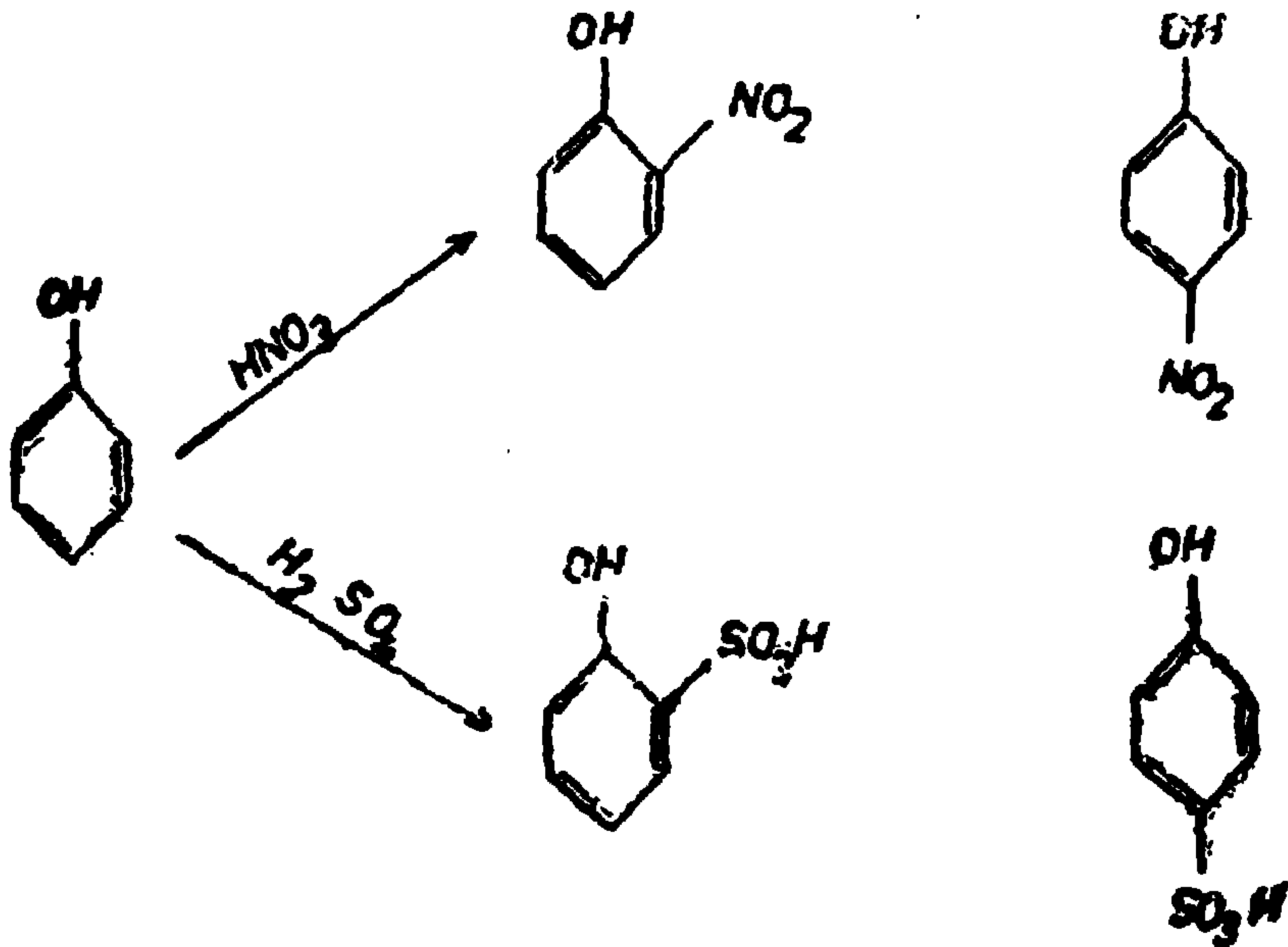
أضف زيادة من ماء البروم إلى محلول الفينول فى الماء ، ولاحظ انفصال راسب أصفر من ثلاثى بروميد الفينول على الفور .

ويستخدم هذا التفاعل فى التحليل الكمى للفينول .



٤ ـ تأثير الأحماض :

يتفاعل الفينول مع حمض النتريك المركز أو المخفف ويعطى أورثو – وبارا – نيترو الفينول ويتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع الفينول ويعطى أورثو – وبارا – حمض الفينول سلفونيك .



(أ) أضف بضع قطرات من الفينول إلى ١ سم٣ من حمض النتريك المخفف (١ : ١) ولاحظ تلون المحلول باللون الأصفر نتيجة لتكون مخلوط نيترو الفينول أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يصير المحلول قلوى التأثير ولاحظ تحول لون المحلول من الأصفر إلى البرتقالى .

(ب) أذب ½ سم٣ من الفينول فى ١ سم٣ من حمض الكبريتيك المركز . وسخن المحلول تسخيناً هيناً . برد المحلول جيداً ثم خففه بالماء باحتراس . ولاحظ عدم انفصال طبقة من الفينول نتيجة لتكون مخلوط من حمض الفينول سلفونيك .

٥ – كلوريد الحديديك :

أذب قطرة من الفينول فى حوالى ٢ سم^3 من الماء ثم أضف قطرتين من محلول كلوريد الحديديك ، ولاحظ تلون المحلول باللون البنفسجي . ولاحظ اختفاء اللون عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف .

٦ – اختبار ليبرمان :

يتفاعل حمض النيتروز مع الفينول مكوناً مركب نيتروز الفينول الذى يعطى ألواناً مختلفة فى كل من المحاليل الحمضية والقلوية .

ضع بلورة واحدة من نيتريت الصوديوم فى أنبوبة اختبار جافة ، ثم أضف إليها حوالى ٣ سم^3 من حمض الكبريتيك المركز . وسخن المحلول تسخيناً هيناً حتى يذوب نيتريت الصوديوم ، ثم أضف قطرة واحدة من الفينول ولاحظ تلون المحلول باللون البنى ثم الأزرق – صب محتويات الأنبوبة باحتراس فى كأس به حوالى ١٠ سم^3 من الماء ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر . ثم أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يصير المحلول قلوياً ولاحظ تلون المحلول باللون الأزرق.

٧ – هيبوكلوريت الصوديوم :

أضف إلى محلول مخفف من الفينول فى الماء بضع قطرات من محول هيدروكسيد الأمونيوم ، ثم بضع قطرات من محلول هيبوكلوريت الصوديوم المحضر حديثاً . وسخن هيناً . ولاحظ تلون المحلول باللون الأزرق .

أضف إلى المحلول الناتج حمض الهيدروكلوريك المخفف. ولاحظ تحول لونه إلى اللون الأحمر . أضف إلى المحلول الناتج محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يصير قلوى التأثير ولاحظ تلونه باللون الأزرق مرة أخرى .

٨ – اختبار الفثالين :

ضع $\frac{1}{2}$ جم من الفينول فى أنبوبة اختبار جافة . ثم أضف ١ جم من أنهدريد الفثاليك (أو حمض الفثاليك) ثم أضف قطرتين من حمض الكبريتيك المركز . وسخن بلطف حتى ينصهر الخليط – برد الأنبوبة ثم أضف ١ سم^3 من الماء وزيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم ولاحظ تلون المحلول باللون الأحمر نتيجة لتكون مركب الفينولفثالين .

الأمينات

تتميز الأمينات ، أو القواعد العضوية ، بوجود مجموعة الأمين NH_2 — أو مشتقاتها ، وهى تعتبر كمشتقات النشادر حيث يحل محل ذرات الهيدروجين بها مجموعة أو أكثر من المجموعات العضوية « R » .

وتنقسم الأمينات إلى ثلاثة أقسام تبعاً لعدد المجموعات العضوية التى حلت محل ذرات الهيدروجين بجزىء النشادر كما يلى :

١ ـ الأمينات الأولية $R.NH_2$.

٢ ـ الأمينات الثانوية $R_2.NH$.

٣ ـ الأمينات الثلاثية R_3N .

وتنقسم الأمينات أيضاً إلى قسمين رئيسيين تبعاً لنوع المجموعة العضوية التى ترتبط بمجموعة الأمين ، فإما أمينات عطرية « R » عبارة عن شق عطرى أو أمينات أليفاتية حيث R تمثل شق إليفاتى أو الكيلى .

وتتميز هذه الأمينات بأجمعها بخواصها القاعدية ، وتعتبر الأمينات العطرية أقل هذه الأمينات قاعدية ، وهى جميعاً تتحدد مع الأحماض لتكوين أملاح . إلا أن هذه الأملاح تبقى متأينة فى محاليلها ، وهى بذلك تكون حمضة التفاعل .

الأمينات العطرية

تتميز الأمينات العطرية باتصال مجموعة الأمين بنواة البنزول العطرية اتصالا مباشراً . وينتج عن هذا الاتصال أن تقل الخاصية القاعدية للأمينات العطرية بشكل ملحوظ عن مثيلاتها الأليفاتية ـ وهى تعطى أملاحاً مع الأحماض، ولكنها تحتاج فى بعض الأحيان إلى معاملتها بالأحماض المركزة لتكوين الأملاح .

الأنيلين $C_6H_5.NH_2$

الخواص الطبيعية :

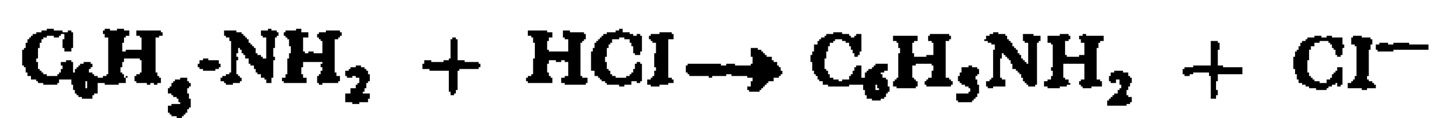
الأنيلين عبارة عن سائل عديم اللون فى حالته النقية ، ولكنه سريعاً مايتلون ويسود بتعرضه للهواء والضوء . وهو يتميز برائحة خاصة معروفة ، ويغلى الأنيلين عند درجة ١٨٣° م مئوية ، وهو أثقل من الماء فى درجات الحرارة العادية ولكنه أخف من الماء عند درجة ١٠٠° مئوية وهو

بذلك يطفو على سطح الماء الساخن ويرسب فى القاع عند التبريد – ويذوب الأنيلين بقلة فى الماء (بنسبة ٣٪) ولكنه يمتزج بأغلب المذيبات العضوية وهو ذو تأثير سام .

الخواص الكيميائية :

١ – تكوين الأملاح :

١ – تكوين الأملاح : الأنيلين قاعدة عضوية تتفاعل مع الأحماض لتكوين الأملاح مثل هيدروكلوريد الأنيلين وكبريتات الأنيلين .



$$C_6H_5\text{-}NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5NH_2 + Cl^-$$

وتعطى هذه الأملاح كلا من الاختبارات الخاصة بالأنيلين وبالحمض غير العضوى :

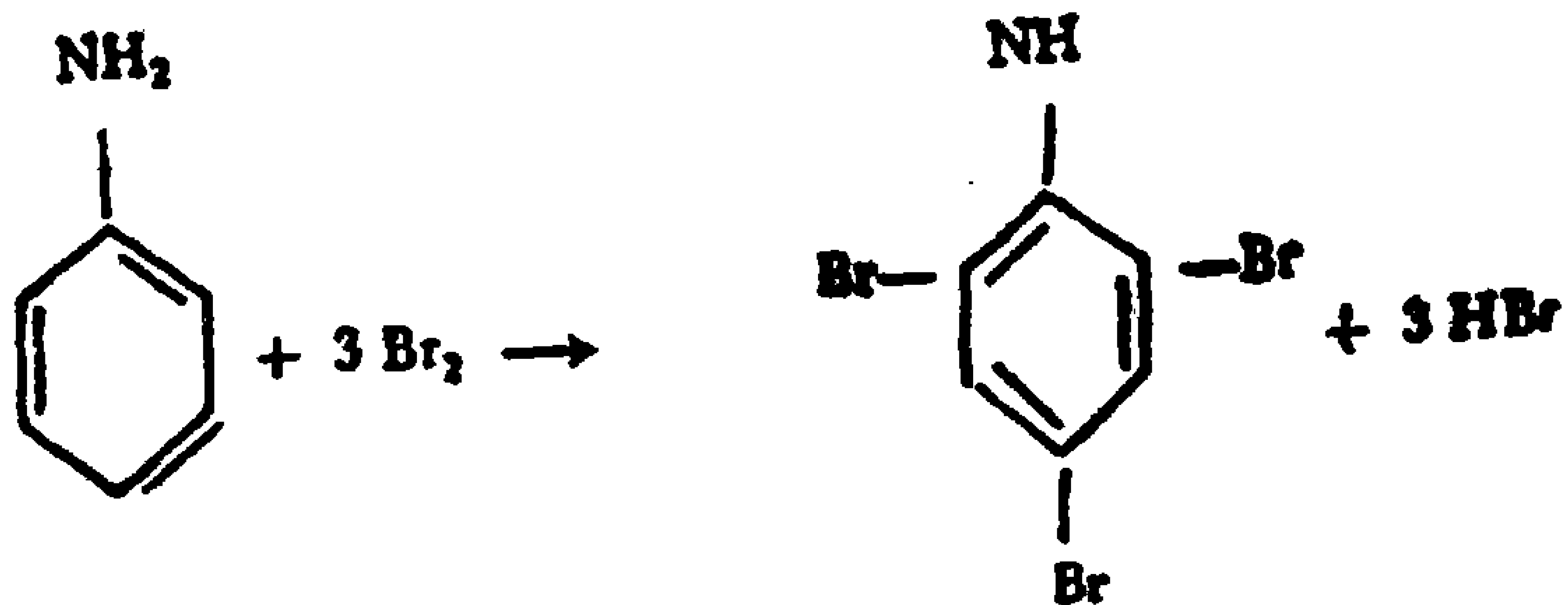
(أ) أضف ½ سم٣ من الأنيلين إلى ١ سم٣ من الماء ولاحظ تكوين طبقتين .

(ب) أضف قليلا من حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى المزيج السابق ولاحظ اختفاء الأنيلين نتيجة لتكون ملح هيدروكلوريد الأنيلين الذى يذوب فى الماء .

(حـ) أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يصير المحلول متعادلا أو قلوى التأثير ولاحظ انفصال المحلول إلى طبقتين مرة أخرى .

٢ – ماء البروم :

يتفاعل كل من الكلور والبروم بسهولة مع الأنيلين – ويتكون مركب ثلاثى برومو الأنيلين فور إضافة ماء البروم إلى الأنيلين ، وكثيراً ما يستخدم هذا التفاعل لتقدير الأنيلين تقديراً كمياً .



أضف بضع قطرات من الأنيلين إلى ١ سم٣ من الماء ، ورج المزيج جيداً ثم أضف زيادة من ماء البروم – ولاحظ تكون راسب يميل إلى الاصفرار على التو .

٣ ـ هيبوكلوريت الصوديوم :

يمكن تمييز الأنيلين بواسطة اللون البنفسجي الذى ينتج عند إضافته إلى محلول قصر الألوان أو محلول هيبوكلوريت الصوديوم .

أضف بضع قطرات من الأنيلين إلى ٢ سم٣ من الماء ، ثم أضف ١ سم٣ من محلول هيبوكلوريت الصوديوم ، ولاحظ تلون المحلول باللون البنفسجي :

٤ ـ التأكسد :

يعطى الأنيلين العديد من المركبات عند تأكسده :

أذب بضع قطرات من الأنيلين فى ١ سم٣ من حمض الكبريتيك المخفف ثم أضف قطرتين من محلول ثانى كرومات البوتاسيوم ، ولاحظ تلون المحلول باللون الأخضر .

٥ ـ تكوين مركب الآزو (الدستزة) :

يختلف الأنيلين عن الأمينات الأليفاتية فى الطريقة التى تتفاعل بها مع حمض النتروز فهو يعطى مركباً هاماً قلوى التفاعل يسمى هيدروكسيد ثنائى آزونيوم البنزول .

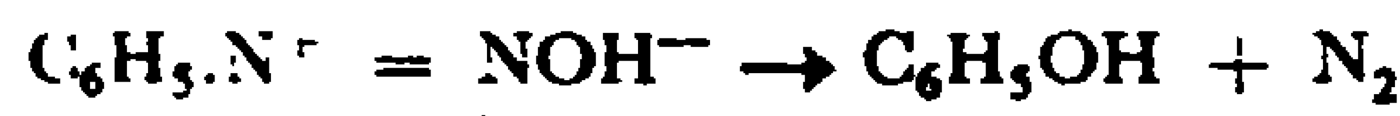


$$C_6H_5.NH_2 + ONOH \rightarrow C_6H_5N \equiv NOH^-$$

أذب بضع قطرات من الأنيلين فى حوالى ٣ سم٣ من محلول حمض الهيدروكلوريك المخفف ، ثم برد المحلول جيداً ، ضف بضع بلورات من نيتريت الصوديوم . ثم اترك المحلول جانباً لمدة بضع ثوان (تعرف هذه الخطوة بعملية تكوين مركب الآزو) .

(ا) أضف بضع نقط من المحلول السابق إلى ٢ سم٣ من محلول بيتا ـ نافثول فى هيدروكسيد الصوديوم . ولاحظ تكون راسب أحمر قرمزى (تعرف هذه الخطوة بعملية الازدواج .

(ب) سخن ما بقى من المحلول إلى درجة الغليان ولاحظ تصاعد غاز النتروجين وظهور رائحة الفينول .



$$C_6H_5.N^+ = NOH^- \rightarrow C_6H_5OH + N_2$$

٦ ـ كلوريد الحديديك :

أضف قطرة من الأنيلين إلى ١ سم٣ من الماء ، ثم أضف قطرة من محلول كلوريد الحديديك ، ولاحظ تلون المحلول باللون البنفسجي .

٧ ــ اختبار الكربلامين :

أضف قطرتين من الأنيلين إلى ٢ سم^٣ من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولى ثم أضف قطرتين من الكلوروفوم، سخن المزيج تسخيناً هيناً لاحظ تصاعد أبخرة الأيسوسيانيد النفاذة غير المستساغة (سامة) أضف إلى خليط التفاعل زيادة من حمض الهيدروكلوريك المركز لتكسير هذا المركب السام قبل تفريغ محتويات الأنبوبة فى الحوض :

أملاح الأنيلين

هيدروكلوريد الأنيلين $C_6H_5NH_2HCl$ وكبريتات الأنيلين $C_6H_5NH_2HSO_4$

الخواص الطبيعية :

مواد صلبة متبلرة ذات لون أبيض فى حالتها النقية تذوب فى الماء معطية محاليل حمضية .

الخواص الكيميائية :

١ ــ الخاصية الحمضية أضف ١ سم^٣ من محلول ملح الأنيلين فى الماء إلى ١ سم^٣ من محلول بيكربونات الصوديوم . لاحظ حدوث فوران نتيجة لتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون .

٢ ــ تعطى أملاح الأنيلين جميع التفاعلات المميزة للأنيلين . تجرى التجارب السابق ذكرها فى حالة الأنيلين .

٣ ــ تعطى أملاح الأنيلين تفاعلات الأحماض المشتقة منها :

(ا) نترات الفضة :

أضف ١ سم^٣ من محلول كبريتات الأنيلين إلى ١ سم^٣ من محلول نترات الفضة ، لاحظ تكون راسب أبيض متجمع من كلوريد الفضة يتحول إلى بنفسجى عند تعرضه للشمس .

(ب) كلوريد الباريوم :

أضف ١ سم^٣ من محلول كبريتات الأنيلين إلى ١ سم^٣ من محلول كلوريد الباريوم (أو نترات الباريوم) لاحظ تكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم لا يذوب فى الأحماض المخففة .

الكربوهيدرات

يطلق لفظ الكربوهيدرات على مجموعة كبيرة من المركبات . وهى قد تكون مواد سكرية . أو تعطى المواد السكرية عند تحللها مائياً . وقد سميت هذه المواد بالكربوهيدرات لاحتوائها على عنصر الكربون مرتبطاً بعنصرى الهيدروجين والأكسجين بنفس النسب التى يكونا بها الماء .

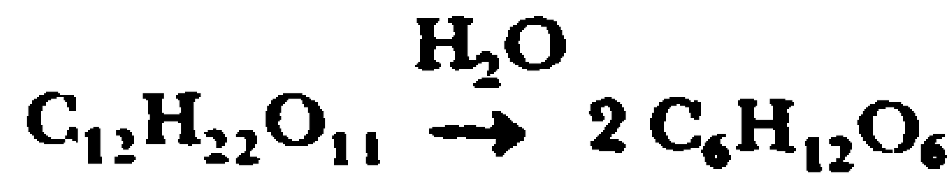
وتنقسم الكربوهيدرات إلى الأقسام الأربعة التالية :

١ - السكريات الأحادية :

وهى أبسط مركبات مجموعة الكربوهيدرات ويرمز لها بالصيغة الكيميائية الأولية $C_n(H_2O)_n$ ولا تتأثر هذه المركبات بعملية التحلل المائى أى أنها لا تعطى وحدات أصغر منها - وينتمى كل من الجلوكوز (سكر العنب) والفركتوز (سكر الفواكه) والجلاكتوز إلى مجموعة السكريات الأحادية . ويرمز لها بالصيغة الجزيئية $C_6H_{12}O_6$.

٢ - السكريات الثنائية :

تتأثر السكريات الثنائية بعملية التحلل المائى معطية جزيئين من السكريات الأحادية :



$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2O} 2\ C_6H_{12}O_6$$

وينتمى إلى هذه المجموعة كل من السكروز (سكر القصب) والمالتوز (سكر الشعير) واللاكتوز (سكر اللبن) .

٣ - السكريات الثلاثية :

تعطى هذه السكريات ثلاثة جزيئات من السكريات الأحادية عند تحللها تحللا مائياً .

٤ - عديدة السكريات :

لا تدخل هذه الكربوهيدرات عديدة السكريات ضمن مجموعة المواد السكرية . ويرمز لها بالصيغة الجزيئية : $(C_6H_{10}O_5)n$ حيث n = ٦ أو ٢٠٠ تبعاً لنوع المركب . وتعطى هذه المواد عند تحللها مائياً عدة جزيئات من السكريات الثنائية أو السكريات الأحادية وفقاً لظروف

التحلل المائى الذى تتعرض له . وينتمى كل من السيلولوز والأنيلين إلى هذه المجموعة .

وتتميز المواد السكرية (السكريات) بسهولة ذوبانها فى الماء وعدم ذوبانها فى الأثير والمذيبات العضوية الأخرى . أما الكربوهيدرات عديدة السكريات فهى لا تذوب فى الماء ، وذلك لإرتفاع أوزانها الجزيئية .

١ ـ اختبار موليش :

أضف ١ سم^{3} من محلول ألفا ـ نافثول فى الكحول إلى ١ سم^{3} من محلول المادة الكربوهيدراتية فى الماء ثم رج المحلول جيداً ـ أضف $1\frac{1}{2}$سم^{3} من حمض الكبريتك المركز باحتراس بحيث ينسكب الحمض على جدار الأنبوبة لتكوين طبقة سفلى ـ لاحظ تكون حلقة حمراء بنفسجية اللون عند سطح انفصال السائلين ، رج المزيج جيداً ولاحظ أن اللون البنفسجى انتشر فى السائل بأجمعه .

إذا لم يظهر اللون البنفسجى فى السائل عند رج المزيج اعتبر الاختبار سلبياً ودل ذلك على عدم وجود المادة الكربوهيدراتية ويعطى الكربوهيدارات بجميع أنواعها هذا الاختبار .

٢ ـ الاختزال :

ترتبط قدرة الكربوهيدات على الاختزال بوجود مجموعة الألدهيد أو مجموعة الكيتون ـ وتختلف حساسية السكريات بأنواعها اختلافاً واسعاً تجاه المحاليل المختلفة ،كما يظهر من الاختبارات التالية :

(ا) محلول فهلنج :

أمزج كميتين متساويتين من محلول فهلنج ١ وفهلنج ٢ (١ سم^{3} من كل منهما) ثم سخن المحلول لدرجة الغليان . وأضف ١ سم^{3} من محلول المادة الكربوهيدراتية فى الماء ـ سخن المحلول لدرجة الغليان لمدة دقيقة أو دقيقتين إذا تكون راسب أحمر من أكسيد النحاسوز كان هذا دليلا على وجود مادة كربوهيدراتية ذات قدرة على الاختزال .

يعطى هذا الاختبار كل من السكريات الأحادية مثل الجلوكوز والفركتوز والجلاكتوز وكذلك السكريات الثنائية مثل المالتوز واللاكتوز ـ أما السكروز وهو سكر ثنائى فلا يعطى هذا الاختبار .

(ب) كاشف تولن :

أضف ٢ سم^{٣} من كاشف تولن إلى ١ سم^{٣} من محلول المادة الكربوهيدراتية ثم سخن تسخيناً هيناً . إذا انفصل معدن الفضة سواء على شكل مرآة أو على هيئة راسب أسود ، كان هذا دليلا على وجود مادة كربوهيدراتية ذات قدرة على الاختزال .

يعطى هذا الاختبار كل من السكريات الأحادية الجلوكوز والفركتوز والجلاكتوز إما على البارد (ببطء) أو بالتسخين الهين .

أما السكريات الثنائية ، المالتوز واللاكتوز ، فهى تعطى هذا الاختبار بالتسخين ولا يعطى السكر الثنائى ، السكروز هذا الاختبار .

(ح) كاشف بارفويد :

أضف ١ سم^{٣} من كاشف بارفويد إلى ١ سم^{٣} من محلول المادة الكربوهيدراتية ثم سخن المحلول الناتج فوق حمام مائى لمدة دقيقتين أو على اللهب المباشر لمدة دقيقة واحدة — إذا تكون راسب أحمر من أكسيد النحاسوز كان هذا دليلا على وجود السكريات الأحادية مثل الجلوكوز والفركتوز والجلاكتوز .

تعطى السكريات الثنائية هذا الاختبار ، ولكن بعد فترة طويلة من الغليان (غليان المحلول لمدة حوالى عشر دقائق) وذلك نتيجة لتحللها مائياً إلى السكريات الأحادية .

٣ — تكوين الأوزازون :

تتميز الكربوهيدرات بأنها تتفاعل مع فينيل الهيدرازين لتعطى مركبات متبلرة تعرف بالأوزازون — وهذا التفاعل ذو قيمة خاصة حيث أنه يسهل عادة فصل مركبات الأوزازون التى تتميز بدرجة انصهارها الثابتة المحددة ، وهى تستخدم فى التعرف على أنواع المواد السكرية المختلفة وكثيراً ما تعتمد هذه الطريقة على الشكل البلورى لمركبات الأوزازون — الذى يمكن مشاهدته بوضوح تحت الميكروسكوب — وذلك لتقارب درجات انصهارها فى بعض الأحيان .

أذب مخلوطاً من ٠,٢ جم من المادة السكرية ، ٠,٤ جم من هيدروكلوريد فينيل الهيدرازين ، ٠,٦ جم من خلات الصوديوم فى ٤ سم^{٣} من الماء فى أنبوبة اختبار نظيفة ثم أغمر الأنبوبة فى كأس به ماء مغلى واتركها لمدة حوالى ٢٠ دقيقة إرفع الأنبوبة المحتوية على المحلول من الكأس به واتركها جانباً لتبرد تدريجياً . ينفصل الأوزازون على هيئة صلب أصفر متبلر .

مركبات الأوزازون لكل من الجلوكوز والفركتوز لاتذوب فى الماء الساخن وهى تنفصل من المحلول قبل تبريده ، أما مركبات الأوزازون لكل من الجلاكتوز واللاكتوز والمالتوز فهى تذوب فى الماء الساخن . أى أنها لا تنفصل إلا عند تبريد المحلول .

افحص مركبات الأوزازون تحت الميكروسكوب .

٤ ـ تأثير الحرارة :

سخن كمية صغيرة من المادة الكربوهيدراتية الصلبة على طرف ملعقة من النيكل أو على قطعة من الخزف لاحظ حدوث تفحم ، وظهور رائحة السكر المحترق .

٥ ـ حمض الكبريتيك المركز :

أضف قطرتين من الماء إلى قليل من المادة الكربوهيدراتية الصلبة ثم أضف ١ سم^{3} من حمض الكبريتيك المركز دفىء المحلول إذا لزم الأمر .

لاحظ تلون المحلول باللون البنى نتيجة لتفحم المادة الكربوهيدراتية

٦ ـ اختبار الفرفورال السريع :

أضف ١ سم^{3} من محلول ألفا ـ نافثول إلى ١ سم^{3} من محلول المادة الكربوهيدراتية ثم أضف حوالى ٦ ـ ٨ سم^{3} من حمض الهيدروكلوريك المركز ، سخن المحلول لدرجة الغليان ولاحظ تلون المحلول باللون البنفسجى .

٧ ـ اختبار الفورفورال و

ضف حوالى ٥ سم^{3} من حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى قليل من المادة الكربوهيدراتية ثم أغل لمدة دقيقة . عرض ورقة مبللة بمحلول خلات الأنيلين إلى الأبخرة المتصاعدة أثناء الغليان . لاحظ تلون الورقة باللون الأحمر . (تحضر خلات الأنيلين بخلط حجمين متساويين من حمض الخليك الثلجى والأنيلين) .

السكريات الأحادية

الاختبار	الجلوكوز	الفركتوز	الجلاكتوز
اختبار موليش	موجب	موجب	موجب
حمض الكبريتيك المركز	تفحم	تفحم	تفحم
هيدروكسيد الصوديوم المركز (مع الغليان) :	صمغ أصفر	صمغ أصفر	صمغ أصفر
الاختزال :			
(أ) محلول فهلنج	موجب	موجب	موجب
(ب) كاشف تولن	موجب بالتسخين الهين	موجب بالتسخين الهين	موجب بالتسخين الهين
(حـ) كاشف بارفويد	موجب (دقيقة واحدة)	موجب (دقيقة واحدة)	موجب (دقيقة واحدة)
اختبار الفرفورال	—	لون أحمر	—
اختبار الفرفورال السريع	موجب (بعد فترة)	موجب (فى الحال)	—
تكوين الأوزازون	ينفصل من المحلول الساخن (متشابه)		ينفصل بعد التبريد

السكريات الثنائية

الاختبار	المالتوز	السكروز	اللاكتوز
اختبار موليش	موجب	موجب	موجب
حمض الكبريتيك المركز	تفحم بالتسخين	تفحم بالتسخين	تفحم على البارد
هيدروكسيد الصوديوم	لون أصفر بالتسخين	لون أصفر بالتسخين	—
الاختزال :			
(أ) محلول فهلنج	موجب بعد الغليان	موجب بعد الغليان	—
(ب) كاشف تولن	موجب بعد الغليان	موجب بعد الغليان	—
اختبار الفرفورال السريع	موجب بعد فترة	موجب بعد فترة	موجب فى الحال
تكوين الأوزازون	ينفصل بعد التبريد	ينفصل بعد التبريد	—

الكربوهيدرات عديدة السكريات
النشا

توجد النشا على هيئة حبيبات ذات أشكال خاصة. وهي مادة بيضاء لا تذوب فى الماء ولا فى أى مذيب آخر ، وذلك على الرغم من أنها تمتص بسهولة ما يقرب من ٣٥ ٪ من وزنها من الماء عند تعرضها للهواء الرطب .

١ ـ لا يختزل النشا كلا من محاليل فهلنج وتولن وبارفويد .

٢ ـ لا يعطى مركب الأوزازون .

٣ ـ عند تسخين النشا مع الماء تنتفخ حبيباته تدريجياً حتى تصل درجة الحرارة إلى حوالى ٦٥° ـ ٨٥° م حيث يتحول إلى محلول غروى ـ برد المحلول ولاحظ تحوله إلى هلام .

٤ ـ تأثير اليود :

يمكن تمييز النشا بواسطة اللون الأزرق المميز الذى يتلون به محلوله فى وجود اليود عند توافر أيون اليوديد (كما فى حالة يوديد البوتاسيوم) . والمركب الناتج من اليود والنشا سهل التفكك حتى أن لونه يزول بمجرد التسخين ، ثم يعود بالتبريد .

٥ ـ التحلل المائى :

عند تسخين النشا مع الأحماض المعدنية المخففة إلى درجة الغليان يتكون ما يسمى بالنشا قابل للذوبان ـ وبزيادة التسخين تتكون مواد تشبه الأصماغ تسمى الدكسترين التى تتحلل أخيراً إلى السكر الثنائى « المالتوز » ، ثم إلى السكر الأحادى الجلوكوز .

جهز عجينة من النشا مع قليل من الماء . ثم أضف إلى جزء صغير منها $\frac{1}{2}$ سم^{3} من حمض الكبريتيك المخفف ، وسخن لمدة حوالى خمس دقائق ـ اختبر المحلول من آن لآخر بأخذ قطرة منه على قضيب زجاجى وإضافتها إلى محلول اليود ـ يدل عدم تكون لون أزرق على أن النشا قد تحلل مائياً إلى السكر الأحادى الجلوكوز .

اختبر وجود الجلوكوز بواسطة محلول فهلنج وتولن . . . إلخ .

النشا والانيولين

الاختبار	النشا	الانيولين
١ ــ اختبار موليش	موجب	موجب
٢ ــ هيدروكسيد الصوديوم المركز	—	لون أصفر
٣ ــ الاختزال :		
(أ) محلول فهلنج	—	موجب بعد الغليان
(ب) كاشف تولن	—	موجب بعد الغليان
(ج) كاشف بارفويد	—	—
٤ ــ اختبار الفرفورال السريع	لون بنفسجي خفيف	لون بنفسجي واضح
٥ ــ اختبار الفرفورال	—	موجب كما فى حالة الفركتوز .

الجدول العام
الكشف عن المركبات العضوية البسيطة

يجب أن يدون الطالب الخواص الطبيعية للمركب كالشكل واللون والرائحة وتأثير المادة على عباد الشمس والذوبان فى الماء البارد أو الساخن . كما يجب أن تجرى التجارب حسب الترتيب المذكور . وعلى الطالب أن يسجل الناتج والاستنتاجات مدعمة بالتجارب التأكيدية اللازمة .

تنقسم المواد العضوية إلى : (أ) سوائل (ب) مواد صلبة

والسوائل إما أن تكون سوائل نقية أو محاليل للمواد الصلبة فى الماء ، ويمكن التمييز بينهما كما يلى :

يغمس ساق زجاجي فى السائل ثم يعرض الساق الزجاجية للهب فإذا اشتعل اللهب كان سائلا نقياً . أما إذا لم يشتعل يبخر جزء صغير من السائل فى أنبوبة اختبار حتى الجاف فإذا لم يتخلف راسب كان سائلا نقياً . أما إذا تخلف راسب أو حدث تفحم كان السائل هو محلول مادة صلبة فى الماء وفى هذه الحالة يكشف عن السائل كما فى حالة المواد الصلبة .

وعند تبخير السائل يجب مراعاة ما يلى :

١ ــ عند تبخير الفورمالدهيد يتبقى راسب أبيض نتيجة لتكوين البارافورمالدهيد ولكن بزيادة التسخين يتحلل البارافورمالدهيد ويختفى الراسب ويمكن ملاحظة رائحة الفورمالدهيد أثناء التسخين .

٢ – عند تسخين الجليسرين يتبقى سائل لزج بنى اللون .

٣ – عند تبخير المحاليل المائية لأملاح الأمونيوم لا يتخلف راسب ويمكن ملاحظة رائحة النشادر .

٤ – عند تبخير بعض السوائل العضوية مثل البنزالدهيد أو الساليسالدهيد قد تتأكسد جزئياً وتعطى بعض البلورات الصلبة .

جدول الكشف عن السوائل

تنقسم السوائل إلى : سوائل تمتزج بالماء وسوائل لا تمتزج بالماء

سوائل تمتزج بالماء	سوائل لاتمتزج بالماء
كحول مثيلي	البنزول
كحول اثيلي	الطولوين
كحول الالايل	الكحول الأميلي
جليسرول	الكحول البتريلي
فورمالدهيد	البنزالدهيد
اسيتالدهيد	الساليسالدهيد
اسيتون	الانيلين
حمض فورميك	الفينول
حمض اسيتيك (خليك)	

يجب أن تجرى التجارب حسب الترتيب التالى لضمان الوصول إلى نتائج صحيحة. وبعد التعرف على السائل المجهول يجب إجراء أكبر عدد ممكن من التجارب التأكيدية .

التفرقة بين السوائل التى تمتزج بالماء :

أولا : اختبار الحموضة : أضف ١سم^3 من السائل إلى سم^3 من محلول ايدروكسيد الصوديوم فإذا حدث فوران وتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون دل ذلك على وجود حمض الفورميك أو حمض الاسيتيك .

وللتميز بينهما يحضر محلول متعادل وتجرى الاختبارات التالية :

(أ) نترات الفضة النشادرية : راسب أبيض يتحول إلى رمادى فى حالة حمض الفورميك فقط .

(ب) كلوريد الزئبقيك: راسب أبيض يتحول إلى رمادى وبالتسخين فى حالة حمض الفورميك فقط :

ثانياً ، كاشف شيف : أضف بضع قطرات من كاشف شيف إلى جزء صغير من السائل فإذا تكون لون ارجوانى فى الحال دل ذلك على وجود الفورمالدهيد أو الاسيتالدهيد .

ويمكن التمييز بينهما بواسطة اختبار اليودوفورم ، وبواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم .

(أ) اختبار اليودوفورم : يتكون راسب أصفر بالتسخين فى حالة الاسيتالدهيد فقط .

(ب) محلول هيدروكسيد الصوديوم : أضف حوالى ٢ سم^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى ١ سم^3 من السائل ثم سخن . يتكون صمغ الالدهيدذو لون أصفر فى حالة الاسيتالدهيد فقط .

أما إذا تكون اللون الأرجوانى بعد فترة طويلة من إضافة كاشف شيف دل ذلك على وجود الاسيتون. وللتأكد من وجود الاسيتون يجرى اختبار نتروبروسيد الصوديوم (لون أحمر) واختبار اليودوفورم (راسب أصفر على البارد) .

ثالثاً : اختبار اليودوفورم : فإذا تكون راسب أصفر بعد التسخين دل ذلك على وجود الكحول الاثيلى :

رابعاً : الاسترة : باستعمال حمض السالسيليك : فإذا تكون استرساليسيلات الميثيل ذو الرائحة المميزة (رائحة زيت الكافور) دل ذلك على وجود الكحول المثيلى .

خامساً : اختبار البوراكس : فإذا تكون لون أحمر دل ذلك على وجود الجليسرين .

سادساً : اختبار ماء البروم : زوال لون البروم يدل على وجود كحول الالايل .

التفرقة بين السوائل التى لا تمتزج بالماء

١ — اختبار الدستزة : إذا تكونت صبغة ذات لون أحمر فاقع مع البيتانافثول دل ذلك على وجود الإنيلين .

٢ — كلوريد الحديديك : إذا تكون لون بنفسجى دل ذلك على وجود الفينول. أوالساليسالدهيد وتجرى التفرقة بينهما بواسطة محلول النشادر حيث يعطى الساليسالدهيد راسباً أبيضاً فى الحال.

٣ — كاشف شيف : إذا تكون لون أحمر باهت بعد الرج الشديد دل ذلك على وجود البنزالدهيد ؛

٤ ـ تكوين الاستر : مع حمض الخليك ـ يعطى الكحول البنزيلى رائحة الياسمين بينا يعطى الكحول الاميلى رائحة الموز .

٥ ـ اختبار النيترتة : إذا كان موجباً (ويجرى باحتراس) دل ذلك على وجود البنزول أو الطولوين ويمكن التفرقة بينهما باختبار التجمد (بتجميد البنزول عند ٥°م) .

جدول الكشف عن المواد الصلبة

تشمل المواد الصلبة التى تعرضنا لها خلال دراستنا للمركبات العضوية البسيطة على :

(أ) أحماض الاكساليك ـ الطرطريك ـ الستريك ـ البنزويك ـ الساليسيليك .

(ب) الأملاح مثل الفورمات والخلات وأملاح الأحماض السابقة .

(حـ) الكربوهيدرات مثل الجلوكوز ـ الفركتوز ـ المالتوز ـ اللاكتوز ـ السكروز ـ النشا .

(د) بعض المواد الأخرى مثل هيدرات الكلورال واليوريا وأملاح الانيلين والنافثالين والانثراسين .

وللكشف عن المواد الصلبة تجرى التجارب التالية حسب الترتيب .

أولا ـ تأثير الحرارة : سخن قليلا من المادة الصلبة فى أنبوبة اختبار جافة ولاحظ رائحة الأبخرة المتصاعدة . فإذا تصاعد غاز النشادر فالمادة الصلبة إما أن تكون ملح أمونيوى أو يوريا (لاحظ أن النافثالين يتسامى بالتسخين) ويمكن التفرقة بين اليوريا وأملاح الأمونيوم كما يلى :

(ا) أضف حوالى ١ سم^{3} من محلول هيدروكسيد الصوديوم البارد إلى قدر صغير من المادة الصلبة فى أنبوبة اختبار ثم رج المزيج جيداً ولاحظ رائحة الأبخرة المتصاعدة . فإذا تصاعد غاز النشادر دل ذلك على وجود ملح أمونيوى ، فى هذه الحالة يجب الكشف عن الشق الحمضى للملح بإجراء الاختبارات الموضحة تحت البند ثالثاً .

(ب) اختبار بيوريت :

موجب فى حالة اليوريا فقط .

ثانياً ـ اختبار مولش :

فإذا تكونت حلقة بنفسجية دل ذلك على وجود الكربوهيدرات ويمكن التمييز بينهم كما يلى :

اختبار بارفويد :

فإذا تكون راسب أحمر من أكسيد النحاسوز بعد التسخين لمدة دقيقة دل ذلك على وجود السكريات الأحادية (الجلوكوز أو الفركتوز) ويمكن التفرقة بينهما باختبار الفرفورال (موجب فى حالة الفركتوز) .

(ب) إذا كان اختبار بارفويد سالباً تجرى اختبار نترات الفضة أو محلول فهلنج فإذا كان موجباً دل ذلك على وجود المالتوز أو اللاكتوز ويفرق بينهما باختبار الأوزازون .

(حـ) إذا كان اختبار بارفويد سالباً فالمادة الصلبة إما أن تكون سكروز أو نشا ويمكن التفرقة بينهما بواسطة محلول اليود ، فإذا تكون لون أزرق دل ذلك على وجود النشا .

ثالثاً ــ محلول بيكربونات الصوديوم :

أضف قليلا من محلول بيكربونات الصوديوم إلى محلول أو معلق المادة الصلبة فى الماء .

١ ــ فإذا لم يحدث فوران فالمادة الصلبة إما أن تكون ملحاً لحمض أو هيدرات الكلورال أو هيدروكربون ويمكن التمييز بينهم كما يلى :

محلول كلوريد الحديديك المتعادل مع محلول المادة الصلبة :

(أ) إذا تكون لون أحمر يتحول بالغليان إلى راسب بنى دل ذلك على وجود الفورمات أو الخلات ويفرق بينهما بواسطة محلول نترات الفضة النشادرية (راسب رمادى فى حالة الفورمات فقط) أو محلول كلوريد الزئبقيك (راسب أبيض يتحول إلى رمادى بالتسخين فى حالة الفورمات فقط) .

(ب) إذا تكون راسب بنى فاتح (لحمى) دل ذلك على وجود البنزوات .

(حـ) إذا تكون لون بنفسجى دل ذلك على وجود الساليسيلات .

محلول كلوريد الكالسيوم مع محلول المادة الصلبة :

(أ) إذا تكون راسب أبيض فى الحال دل ذلك على وجود الاكسالات .

(ب) إذا تكون راسب أبيض بعد حك جدران الأنبوبة الداخلية دل ذلك على وجود الطرطرات .

(حـ) إذا تكون راسب أبيض بعد الغليان دل ذلك على وجود السترات .

أما إذا لم تعط المادة الصلبة أى نتائج إيجابية مع كلوريد الحديديك أو كلوريد الكالسيوم فالمادة الصلبة قد تكون هيدرات الكلورال أو هيدروكربون وللتأكد يجرى اختبار فهلنج فإذا

تكون راسب أحمر دل ذلك على وجود هيدرات الكلورال وفى حالة عدم تكون راسب أحمر اعتبرت المادة هيدروكربون ويجرى اختبار البكرات .

٢ – أما إذا حدث فوران مع محلول بيكربونات الصوديوم وتصاعد غاز ثانى أكسيد الكربون فالمادة الصلبة أما أن تكون حمض أو ملح من أملاح الأنيلين ويمكن التمييز بينهما كما يلى :

(أ) اختبار الدسترة : إذا تكونت صبغة ذات لون أحمر فاقع مع البيتانافثول دل ذلك على وجود أملاح الأنيلين .

هيدروكليوريد الأنيلين :

راسب أبيض متجمع مع محلول نترات الفضة .

كبريتات الانيلين :

راسب أبيض مع نترات الباريوم لا يذوب فى الأحماض المخففة .

(ب) إما إذا كان اختبار الدسترة سالباً فالمادة الصلبة عبارة عن حمض ويمكن الكشف عنه بتحضير محلول متعادل وإجراء الاختبارات الموضحة تحت البند ثالثاً .

ويجب مراعاة أن الجدول المذكور يساعد الطالب على التعرف على المجهول ولكن من الضرورى دائماً تدعم الإستنتاجات بأكبر عدد ممكن من التجارب التأكيدية وذلك بالرجوع إلى التفاعلات الخاصة بكل مركب.

كما يمكن الإستعانة بالجداول المرفقة للتفرقة بين المركبات المتشابهة :

الكاشف	الفورمالدهيد	الاستالدهيد	هيدرات الكلورال	البنزالدهيد	الساليسالدهيد
درجات الغليان	غاز	٢١°م	صلب ينصهر عند ٥٧	١٧٩°م	١٩٦°م
كاشف شيف	موجب	موجب	—	موجب	—
نترات الفضة النشادرية	اختزال	اختزال	اختزال	اختزال	—
محلول فهلنج	موجب	موجب	موجب	اختزال ببطء شديد	—
ثنائي نتروفينيل الهيدرازين	١٦٨°م	١٦٨°م	—	٢٣٧°م	٢٥٢°م
هيدروكسيد الصوديوم	تفاعل كانيزارو	راتنج	رائحة الكلوروفورم	تفاعل كانيزارو	لون أصفر
نتروبروسيد الصوديوم	—	لون أحمر	—	—	—
اختبار اليودوفورم	—	موجب	—	—	
كلوريد الحديديك	—	—	—	—	لون بنفسجي

الأحماض العضوية

الكاشف	الخليك	الفورميك	الأكساليك	الطرطريك	الستريك	البنزويك	السالسيليك
درجات الانصهار والغليان	سائل ١١٨	سائل ١٠٠	صلب ١٠١	صلب ١٦٩	صلب ١٥٣	صلب ١٢١	صلب ١٥٧
كلوريد الحديديك	لون أحمر يتحول إلى راسب بنى بالتسخين		—	—	—	راسب بلون البشرة	لون بنفسجى
كلوريد الكالسيوم	—	—	راسب أبيض على البارد	راسب أبيض بعد رج المحلول	راسب أبيض بعد الغليان	—	—
برمنجنات البوتاسيوم	—	يزول اللون على البارد	يزول اللون بالتسخين	يزول اللون بالتسخين	(وينجز يزول اللون ويتكون راسب أبيض	—	—
نترات الفضة النشادرية	—	اختزال	—	اختزال	—	—	
تكوين الأستر	مع الكحول	مع الكحول الأيثيلى	—	—	—	مع الكحول الأيثيلى	مع الكحول الميثيلى
حمص الكبريتيك المركز	—	أول أكسيد الكربون	أول وثانى أكسيد الكربون	تفحم مع حدوث فوران	لون أصفر وفوران	—	لون بنى

الكاشف	الجلوكوز	الفركتوز	السكروز	المالتوز	اللاكتوز	النشا
اختبار موليش	موجب	موجب	موجب	موجب	موجب	موجب
نترات الفضة النشادرية	موجب	موجب	–	موجب	موجب	–
محلول فهلنج	موجب	موجب	–	موجب	موجب	–
كاشف بارفويد	موجب	موجب	–	–	–	–
هيدروكسيد الصوديوم المركز الساخن	صمغ أصفر اللون		–	صمغ أصفر اللون		–
اختبار الفرفورال السريع	يتأخر	فى الحال	فى الحال	يتأخر	يتأخر	لون يميل إلى البنفسجى
الأوزازون	متشابهة من المحلول الساخن		–	بعد تبريد المحلول		–

اختبارات خاصة :

الفركتوز (١) اختبار الفرفورال . (تتلون ورقة خلات الانيلين باللون الأحمر)

(٢) اختبار ثنائى الفينايلامين : يعطى لون أزرق مع الفركتوز فى المحلول الكحولى

القسم الثالث

التحليل الكمى

الباب التاسع

التحليل الكمى

Quantitative Analysis

ينقسم التحليل الكمى إلى قسمين :

١ ــ التحليل الكمى الوزنى : وهو يعتمد على حدوث التفاعل بين أوزان محدودة من المواد ، ثم تقدير وزن المركب الناتج بعد فصله .

٢ ــ التحليل الكمى الحجمى : وهو يعتمد على حدوث تفاعل بين المواد المختلفة فى محاليلها بنسب أوزانها المتكافئة ، ولا يشترط حينئذ فصل المركب الناتج ، ولكن يستدل على نهاية التفاعل أو نقطة التكافؤ بطرق خاصة ، كاستعمال الأدلة Indicators أو غيرها .

التحليل الحجمى

Volumetric Analysis

وفيه يعين حجم محلول معلوم تركيزه بالضبط ، والذى يلزم للتفاعل كمياً مع محلول آخر مجهول التركيز ، والمحلول المعلوم تركيزه بالضبط يسمى بالمحلول القياسى Standard Solution، وهو يحتوى على عدد محدود من الجرامات الجزيئية فى اللتر .

وبمعرفة حجم المحلول القياسى الذى يتفاعل تماماً مع محلول المادة الأخرى ذات التركيز المجهولة أو بتطبيق قوانين التكافؤ الكيميائى ، يمكن حساب قوة المحلول المجهولة .

المحلول القياسى : هو ذلك المحلول الذى يحتوى على وزن معلوم من المذاب فى قدر معلوم من المحلول .

المحلول العيارى : Normal Solution هو ذلك المحلول الذى يحتوى على الوزن المكافىء الجرامى للمذاب فى لتر من المحلول . ويرمز له بالحرف « N » :

المحلول المولارى : Molar Solution هو ذلك المحلول الذى يحتوى على الوزن الجزيئى الجرامى للمذاب فى لتر من المحلول ، ويرمز له بالحرف « M » .

ومن الوجهة العامة تقسم عمليات المعايرة إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

١ ـ تفاعلات التعادل : Neutralization Reactions

وفيها تتم معايرة حمض بقاعدة ، أو العكس ، والتفاعل الأساسي في هذه الحالة ، هو اتحاد أيونات الإيدروجين بأيونات الأيدروكسيل لتكوين الماء ، ويطلق عليها أيضاً تفاعلات الحمضية Acidimetry والقلوية Alkalimetry .



$$H^{+} + OH^{-} \leftarrow H_2O$$

وتشمل هذه التفاعلات معايرة القواعد الحرة ، أو القواعد التي تتكون عند تميؤ أملاح الأحماض الضعيفة ، مع الأحماض (acidimetry) ، وكذلك معايرة الأحماض الحرة ، أو الأحماض التي تتكون عند تميؤ أملاح القلويات الضعيفة مع قاعدة قياسية (Alkalimetry)

٢ ـ تفاعلات الترسيب وتكوين المركبات المتراكبة :

Precipitation add Complex — formation reactions

وهي تعتمد على اتحاد الأيونات (عدا أيونات الأيدروجين والأيدروكسيل) لتكوين راسب بسيط (عديم الذوبان أو شحيحة في الماء) ، مثل معايرة نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم أو ثيوسيانات البوتاسيوم :

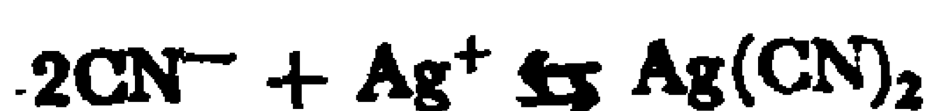


$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl \downarrow$$



$$Ag^{+} + CNS^{-} \rightarrow AgCNS \downarrow$$

عملية معايرة سيانيد البوتاسيوم مع نترات الفضة في المحلول :



$$2CN^{-} + Ag^{+} \rightleftarrows Ag(CN)_2$$

ويلاحظ في النوعين السابقين من تفاعلات المعايرة ، أن التفاعل يحدث دون تغيير في التكافؤ ، حيث يعتمدان على اتحاد الأيونات .

٣ ـ تفاعلات الأكسدة والاختزال : Oxidation — Reduction Reactions

وفي هذا النوع من التفاعلات تحدث عملية أكسدة لإحدى المواد ، وعملية اختزال المادة الأخرى في نفس الوقت ، ويصحبها تغير في التكافؤ أو انتقال للألكترونات ، فعند إضافة محلول برمنجنات البوتاسيوم إلى محلول كبريتات الحديدوز ، في وسط حمضي ، فإن أيون الحديدوز ثنائي التكافؤ يتأكسد إلى أيون الحديديك ثلاثي التكافؤ ، وفي نفس الوقت يختزل أيون البرمنجنات MnO_4^{-} وفيه المنجنيز سباعي التكافؤ إلى أيون Mn^{++} ثنائي التكافؤ .

والمواد المؤكسدة التي كثيراً ما تستخدم في التحليل الحجمي هي : برمنجنات البوتاسيوم

$KMnO_4$ بيكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ، اليود I_2 ، يودات البوتاسيوم KIO_3 برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ والكلورامين T .

وكمواد مختزلة غالباً ما يستخدم ثيوكبريتات الصوديوم ، أكسيد الزرنيخوز ، كلوريد وكبريتات التيتانوز ، أملاح الحديدوز ، والأكسلات

الأوزان المكافئة : Equivalent weights

المحاليل القياسية المستخدمة فى عمليات المعايرة هى المحاليل العيارية ، أى التى تحتوى على الوزن المكافىء من المادة ، أو اجزائه أو مضاعفاته فى اللتر (تحدث التفاعلات دائماً بين المواد بنسب أوزانها المكافئة) ، وبذلك تصبح طريقة الحساب الخاصة بالتحليل الحجمى بسيطة ، وغير معقدة كما يتضح مما يلى :

إذا فرض أن حجم قدرة V_A لتر من المادة « A » والتى تحتوى على x جرام مكافىء من المادة قد تعادل تماماً مع حجم قدرة V_B لتر من المادة « B » والذى يحتوى على y جرام مكافىء من المادة فإن :

$$x \equiv y \quad . \quad . \qquad (١)$$

فإذا كانت عيارية المحلول A هى N_A ، وعيارية المحلول B هى N_B فمن تعريف العيارية تصبح :

$$N_A = \frac{x}{V_A} \text{ ومنها } x = N_A V_A \qquad (٢)$$

$$N_B = \frac{y}{V_B} \text{ ومنها } y = N\beta\ V\beta \quad . \quad . \qquad (٣)$$

ومن المعادلات (١) ، (٢) ، (٣) ينتج أن :

$$N_A V_A = N_B V_B$$

وتستخدم المعادلة الأخيرة فى تقدير عيارية محلول مجهول مثل B مثلا ، بمعلومية عيارية محلول آخر قياسى N_A ، وأحجامها المقاسة فى عمليات المعايرة .

وبذلك تتضح أهمية الأوزان المكافئة فى التحليل الحجمى ، ويتوقف الوزن المكافىء لمادة ما على طبيعة التفاعل (أى التفاعلات فى التعادل ، والترسيب والأكسدة والاختزال) كما سيرد فيما بعد :

ملاحظات هامة على التنفيذ العملى لتجارب المعايرة واستخدام الأجهزة الخاصة بها:

يطلق على الطريقة التى تتم بها عمليات التحليل الحجمى « عمليات المعايرة » Titration وفيها يوضع المحلول القياسى فى السحاحة Burette ، ثم يؤخذ حجم معين من المحلول المجهول بواسطة ماصة Pipette ، ويوضع فى دورق مخروطى Conical flask ويضاف إليه المحلول القياسى من السحاحة بدقة ، حتى تصل إلى نقطة التكافؤ End point أو نقطة التعادل Neutralization point وعندها يكون التفاعل قد تم بين المادتين .

وتتوقف صحة النتائج على الدقة فى العمل ، وبوجه عام فإن التحليل الحجمى يتطلب دقة خاصة ، إذ أن أى إهمال فى إحدى الخطوات ، قد يؤثر كمياً فى النتيجة النهائية ، ولذا يجب مراعاة بعض النقاط التالية ، لضمان الوصول إلى نتائج صحيحة .

أولا ــ السحاحة :

١ ــ يلزم غسل السحاحة جيداً بالماء ، ثم بالماء المقطر ، وأخيراً بالمحلول الذى سيوضع فيها ، عند غسل السحاحة بالماء المقطر أو بالمحلول ، فإنه ليس من الداعى استخدام كميات كبيرة منها ، ولكن يكفى وضع حوالى ٢ ــ ٤ مل من السائل ، ثم تقليب هذه الكمية مع رجها بدقة على جدران السحاحة الداخلية ، وتعاد هذه العملية مرتين أو ثلاثاً .

٢ ــ عند ملء السحاحة بالمحلول يجب استخدام قمع صغير فوق طرف السحاحة ، ويجب رفع هذا القمع مباشرة بعد ملئها لمنع احتمال تساقط قطرات من المحلول ، قد تكون ملتصقة بالقمع أثناء إجراء عملية المعايرة ، وإلا أدى ذلك إلى تغيير مستوى سطحه فى السحاحة .

٣ ــ يجب التأكد من عدم وجود فقاعات هوائية أسفل صنبور السحاحة ، فإن وجدت يلزم التخلص منها بفتح الصنبور إلى أقصاه ، لكى يندفع السائل من السحاحة بسرعة فيطرد منه الهواء (وفى حالة فشل هذه الطريقة ، يوضع جزء من المحلول فى كأس ، سبق غليه بالماء ثم بالماء المقطر ، ثم بالمحلول ، وبعد ذلك يغمر طرف السحاحة فى المحلول ، ويشفط السائل إلى داخلها عن طريق فتحتها العليا) .

٤ ــ بعد إزالة ما قد يكون هناك من فقاعات هوائية تثبت السحاحة فى حاملها بحيث تكون عمودية ، ثم يضبط سطح السائل عند تدريج معين ، ويستحسن غالباً أن يكون تدريج الصفر ، وبذلك تكون السحاحة معدة للاستعمال .

٥ ــ عند قراءة موضع السائل فى السحاحة ، يجب أن تكون العين فى نفس المستوى الأفقى لسطح السائل ، وذلك لتفادى الخطأ فى القراءة ، فإذا كانت العين تحت المستوى الأفقى للسطح

يكون الخطأ بالزيادة ، أما إذا كانت فوق المستوى الأفقى للسطح حدث خطأ بالنقص .

٦ — لمساعدة العين فى تحديد موضع السائل بالضبط ، فى حالة المحاليل الشفافة ، تؤخذ بطاقة ، نصفها السفلى مسود بالقلم الرصاص ، فإذا وضعت هذه البطاقة أسفل مستوى السطح بحوالى ١ — ٢ مم ، فإن سطح السائل يظهر قاتماً ، ويتحدد موضعه بمساعدة النصف العلوى الأبيض من البطاقة .

وبالنسبة للمحاليل الشفافة يجب أن تكون القراءة اعتباراً من أسفل نقطة فى السطح .

أما فى حالة المحاليل الملونة (مثل برمنجنات البوتاسيوم ، ومحلول اليود) فلا داعى لاستخدام البطاقة ، وتؤخذ القراءة اعتباراً من السطح العلوى نظراً لوضوح موضعه .

٧ — يستحسن استخدام كلتا اليدين ، عند فتح صنبور السحاحة ، بحيث يمسك الغلاف الخارجى للصنبور بإحدى اليدين ، وبالأخرى يدار قلب الصنبور حتى يمكن التحكم فى فتحة الصنبور بإحدى اليدين ، وبالأخرى يدار قلب الصنبور حتى يمكن التحكم فى فتحة الصنبور ، وخصوصاً فى المرحلة الأخيرة من عملية المعايرة حينما يكون المطلوب هو إنزال نقطة واحدة مثلا من المحلول فى الدورق المخروطى ومنعاً لانفلات قلب الصنبور من غلافه فى حالة استعمال يد واحدة فى فتحه .

٨ — عند نزول المحلول من السحاحة ، قد يحدث أن يلامس جدران أو فوهة الدورق المخروطى ، ولذلك يلزم غسل هذه الجدران بالماء المقطر من زجاجة الغسيل washing bottle ، حتى لا يترك جزء من المحلول عالقاً بهذه الجدران دون أن يستغل فى عملية المعايرة ، مما يؤدى إلى خطأ فى التجربة .

وعند تبقى نقطة من السائل معلقة بطرف السحاحة ، يلزم أخذها بأن تلمس فوهة الدورق المخروطى فوهة السحاحة لمساً خفيفاً ، ثم تغسل الفوهة بالماء المقطر من زجاجة الغسيل .

٩ — يلزم مراعاة عدم تناثر شىء من المحلول النازل من السحاحة أو الموجود داخل الدورق المخروطى إلى الخارج ، ولذلك يجب ألا يكون طرف السحاحة بعيداً عن فوهة الدورق المخروطى ، بل من المستحسن أن يكون فى داخل الفوهة .

١٠ — يشحم صنبور السحاحة بالفازلين تشحيماً خفيفاً بحيث لا يتسبب فى سد ثقب الصنبور ، ويجب غسل السحاحة جيداً بالماء المقطر بعد الانتهاء من استخدامها ، ثم تعلق فى حاملها مقلوبة منعاً من دخول الغبار إلى داخلها .

ثانياً — الماصة :

تستخدم الماصة فى نقل أحجام محدودة من السوائل أو المحاليل وهناك عادة نوعان من الماصات :

النوع الأول به علامة واحدة فى ساقها العلوى ، وتستخدم فى نقل حجم يساوى القراءة المكتوبة على الماصة .

والنوع الثانى مدرج إلى سنتيمترات ومليمترات مكعبة ويستخدم فى نقل أحجام مختلفة حسب الرغبة .

ويجب مراعاة الملاحظات التالية عند استخدام الماصة فى عملية المعايرة .

١ ــ تغسل الماصة بالماء أولا ثم بالماء المقطر وبالمحلول على الترتيب .

٢ ــ عند غسل الماصة بالمحلول ، يجب ألا تغمر الماصة بأى حال فى الزجاجة التى تحتوى على المحلول مباشرة . وذلك لكى لا يتغير تركيز المحلول بقطرات الماء قد تكون عالقة بجدران الماصة من الداخل .

٣ ــ لنقل حجم من المحلول بواسطة الماصة ، يغمر طرفها تحت سطح المحلول ويشفط باحتراس (بواسطة الفم إذا لم يكن المحلول ضاراً أو بواسطة حقنة فى طرفها أنبوبة من المطاط إذا كان المحلول ضاراً) حتى يصبح مستوى سطحه داخل الماصة أعلى من العلامة التى عليها قليلا (١ ــ ٢ سم) ، ثم تغلق الماصة بالضغط على طرفها العلوى بأصبع السبابة الجاف (وليس بالإبهام) ، ولضبط سطح السائل عند العلامة يخفف ضغط الإصبع قليلا ، حتى يبدأ السائل فى السريان ببطء إلى أن يمس سطح المحلول السفلى العلامة التى على ساق الماصة ، مع مراعاة أن تكون العين والعلامة فى مستوى أفقى واحد ، وأن تكون الماصة أثناء ضبطها عمودية وليست مائلة .

٤ ــ بعد انتهاء تفريغ السائل من الماصة ، ويتبقى عادة جزء من المحلول قرب طرفها ، وحينئذ تلمس جدران الدورق المخروطى الداخلية بطرف الماصة لمساً خفيفاً ثلاث مرات أو أربع ، (يجب عدم النفخ فى الماصة بالفم مهما كانت الظروف) ، ومن الجدير بالذكر أن ما قد يتبقى بعد هذه العملية الأخيرة فى طرف الماصة فهو لايدخل فى حساب حجمها الفعلى المسجل عليها .

٥ ــ من المستحسن أن تكون الماصة فى وضع مائل على العمودى لكى يسرى المحلول فيها بسرعة معتدلة .

ثالثاً ــ الدورق المخروطى :

تجرى عمليات المعايرة ، فى دوارق مخروطية ذات سعة مناسبة ، ويجب غسل هذه الدوارق بالماء المقطر قبل استعمالها ، ولا تغسل بتاتاً بالمحلول الذى سيوضع فيها ، ويكتفى بقطرة أو قطرتين من الدليل مع مراعاة أن الاكثار من الدليل فوق هذا الحد يؤثر فى النتيجة ، ومن الأفضل وضع الدورق المخروطى على رخامة بيضاء ، لإمكان ملاحظة التغير فى لون الدليل بدقة ، ويجب رج الدورق المخروطى من آن لآخر أثناء عملية المعايرة لخلط المحلولين ، كما يجب غسل الجدار الداخلى

للدورق بقليل من الماء المقطر (من دورق الغسيل) .

وعادة ما تجرى تجربة تمهيدية لمعرفة مدى نقطة التكافؤ ، وذلك بإسقاط المحلول من السحاحة مليلترا ، مليلترا حتى آخر مليلتر يتم عنده التعادل .

وعند إعادة التجربة نجعل مقداراً من المحلول يتساقط إلى الدورق بشرط أن يكون أقل من الحجم السابق بحوالى مليلتر واحد ، ثم يسقط المحلول بعد ذلك نقطة نقطة ، مع رج الدورق بعد كل نقطة ، وغسل الجدران الداخلية للدورق بالماء المقطر من آن لآخر حتى يتم التعادل :

وبهذه الطريقة يمكن تعيين حجم المحلول الذى استهلك فى عملية المعايرة بالضبط . وتعاد عملية المعايرة بنفس الكيفية ثلاث أو أربع مرات ، وتدون النتائج فى جدول ، يؤخذ المتوسط بين هذه النتائج بشرط ألا يزيد الفرق بين أى منها عن ٠,١ مل ، وفى حالة ما إذا كانت إحدى النتائج غير مطابقة للآخرين تستبعد عند أخذ المتوسط .

رابعاً ــ المادة القياسية المستخدمة :

يجب أن تتصف المادة القياسية المستخدمة بالصفات التالية :

١ ــ يسهل الحصول عليها ، نقية ، وألا يتغير صفاتها أثناء الوزن أو تركها فى الهواء ، أو عند التخفيف .

٢ ــ أن يكون وزنها المكافىء كبيراً نسبياً حتى يمكن تلافى الأخطاء الناتجة عن الوزن .

٣ ــ أن تكون سهلة الذوبان فى ظروف العمل .

٤ ــ أن يحدث معها تفاعل بسرعة .

خامساً ــ وحدة الحجم :

وحدة الحجوم المستخدمة فى قياس حجم السائل هى اللتر . واللتر هو عبارة عن الحجم الذى يشغله كيلوجرام واحد من الماء عند درجة حرارة ٤° م والضغط الجوى المعتاد .

والمليلتر (مل .ml) وهو عبارة عن $\frac{١}{١٠٠٠}$ من اللتر .

والسنتيمتر المكعب (سم^٣ .cc) هو عبارة عن الحجم الذى يشغله مكعب طوله ضلعه ١ سم .

ومن الجدير بالذكر أن ١٠٠٠ مل = ١٠٠٠,٠٢٨ سم^٣ .

الباب العاشر

تفاعلات التعادل

Acidimetry and Alkalimetry

الغرض من معايرة محلول قلوى باستخدام محلول قياسى لحمض ، هو تحديد كمية الحمض الذى يكافىء بالضبط كمية القاعدة الموجودة . ويستدل على ذلك بنقطة التكافؤ Equivalent Point، Stoichimetric Point أو نقطة التعادل النهائية theoretical end point ، ويمكن تحديدها فى محلول مائى للحمض والقاعدة .

فإذا كان كل من الحمض والقاعدة الكتروليتات قوية Strong electrolytes فإن المحلول الناتج يصبح متعادلا ورقمه الأيدروجينى p يد = ٧

أما إذا كان الحمض أو القاعدة الكتروليتا ضعيفاً ، فإن الملح الناتج من تعادله يتميأ إلى حد ما ، ويصبح المحلول بذلك عند نقطة التكافؤ إما قلوياً ضعيفاً أو حمضياً . ويمكن حساب الرقم الأيدروجينى للمحلول بالضبط عند نقطة التكافؤ بمعرفة ثابت التأين للحمض الضعيف أو للقاعدة الضعيفة ، وتركيز المحلول .

وبالنسبة لأى عملية معايرة فإن نقطة التكافؤ يمكن تمييزها بواسطة تعيين تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول ، ويعتمد ذلك على طبيعة كل من الحمض والقاعدة وتركيز المحلول .

الأوزان المكافئة فى تفاعلات التعادل :

$$\text{١ ــ الوزن المكافىء لحمض} = \frac{\text{وزنه الجزيئى}}{\text{قاعديته}}$$

أو بعبارة أخرى هو ذلك الوزن الذى يحتوى على ذرة واحدة من الهيدروجين البديل ، أى ١,٠٠٨ جم من الهيدروجين .

والوزن المكافىء للحمض أحادى القاعدية مثل أحماض الهيدروكلوريك والهيدروبروميك والهيدرويوديك والنتريك والبيركلوريك والخليك $= \frac{\text{وزنه الجزيئى}}{١}$ والمحلول العيارى للحمض أحادى القاعدية يحتوى بذلك الوزن الجزيئى الجرامى (١ جزىء) فى اللتر من المحلول .

والوزن المكافىء للحمض ثنائى القاعدية (مثل حمض الكبريتيك ، والأكساليك أو الحمض

ثلاثى القاعدية (حمض الفسوريك) بالمثل = $\frac{1}{2}$ ، $\frac{1}{3}$ الوزن الجزيئى على الترتيب .

٢ ــ الوزن المكافىء لقاعدة = $\frac{\text{وزنها الجزيئى}}{\text{حمضيتها}}$

أو هو عبارة عن ذلك الوزن الذى يحتوى على مجموعة واحدة من الهيدروكسيل البدول . أى ١٧,٠٠٨ جم من أيون الهيدروكسيل .

وحيث إن ١٧,٠٠٧ جم من أيون الهيدروكسيل يكافئ ١,٠٠٨ جم من الهيدروجين فإن الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم أو هيدروكسيد الأمونيوم = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{1}$

أما فى حالة هيدروكسيد الكالسيوم ، وهيدروكسيد الاسترانشيوم أو هيدروكسيد الباريوم فإن الوزن المكافئ = $\frac{1}{2}$ الوزن الجزيئى .

٣ ــ الأملاح المكونة من قاعدة قوية وحمض ضعيف مثل كربونات الصوديوم تسلك مسلك القواعد فى محاليلها نتيجة للتميؤ .

ويتفاعل جم جزىء من كربونات الصوديوم (فى وجود الميثيل البرتقالى كدليل) مع ٢ جم جزىء من حمض الهيدروكلوريك لتكوين ٢ جم جزىء من كلوريد الصوديوم :



$$Na_2CO_2 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

وبذلك فإن الوزن المكافىء لكربونات الصوديوم = $\frac{\text{وزنها الجزيئى}}{2}$

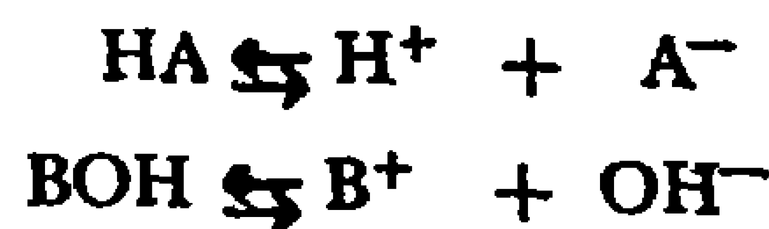
وعلى العموم فإن الوزن المكافئ لملح هو ذلك الوزن من الملح الذى يحتوى على الوزن المكافئ لأحد شقيه ، أو هو الوزن الناتج من تعادل الوزن المكافىء لحمض مع الوزن المكافئ لقاعدة .

الأدلة المستخدمة فى تفاعلات التعادل

Acid - base indicators

عند معايرة حمض مع قاعدة ، نلاحظ أنه يلزم دليل مناسب لكل نقطة تعادل ، والأدلة المستخدمة إما أن تكون أحماضاً عضوية acid indicators أو قواعد عضوية (basicirdicators) وفى حالتها المتفككة يصبح لها لون يختلف عنه فى حالتها غير المتفككة .

فإذا رمزنا للدليل الحمضى بالرمز «HA» وللدليل القاعدى بالرمز «BOH» فإنه عند تفككها يحدث الإتزان التالى :



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$
$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

ويوجد عدد كبير من الأدلة التي يمكن استخدامها في عمليات التعادل ، وتتميز هذه الأدلة بأن التغير في اللون لا يحدث فجائياً ، بل يحدث في مدى قد يصل إلى وحدتين من وحدات الرقم الإيدروجيني :

ويعرف هذا بمدى تغير اللون للدليل وهو يختلف اختلافاً كبيراً من دليل إلى آخر .

ويعتبر الدليل مناسباً إذا كان يعتريه لون محدد عند الرقم الأيدروجيني في اللحظة التي توجد فيها كميات متكافئة من الحمض والقاعدة (انظر ص ٢٣٩) أي عند نقطة التكافؤ .

وفي أي محلول مائي يكون حاصل ضرب $[H^+] \times [OH^-]$ = كمية ثابتة (١٠—١٤) وتسمى بالحاصل الأيوني ، ويعبر عادة عن تركيز أيون الهيدروجين في المحاليل بما يعرف بالرقم الهيدروجيني (ب يد PH) وهو يساوي اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين ، ويوضح الجدول التالي طبيعة المحلول عند رقمه الهيدروجيني :

طبيعة المحلول	نسبة $[H^+]$ إلى $[OH^-]$ في المحلول	تركيز أيون الأيدروجين في المحلول	الرقم الأيدروجيني للمحلول $[PH = -\log H^+]$
متعادل	$[H^+] = [OH^-]$	١٠—٧	٧
حمضي	$[H^+] > [OH^-]$	أكبر من ١٠—٧	أقل من ٧
قلوي	$[H^+] < [OH^-]$	أقل من ١٩—٧	أكبر من ٧

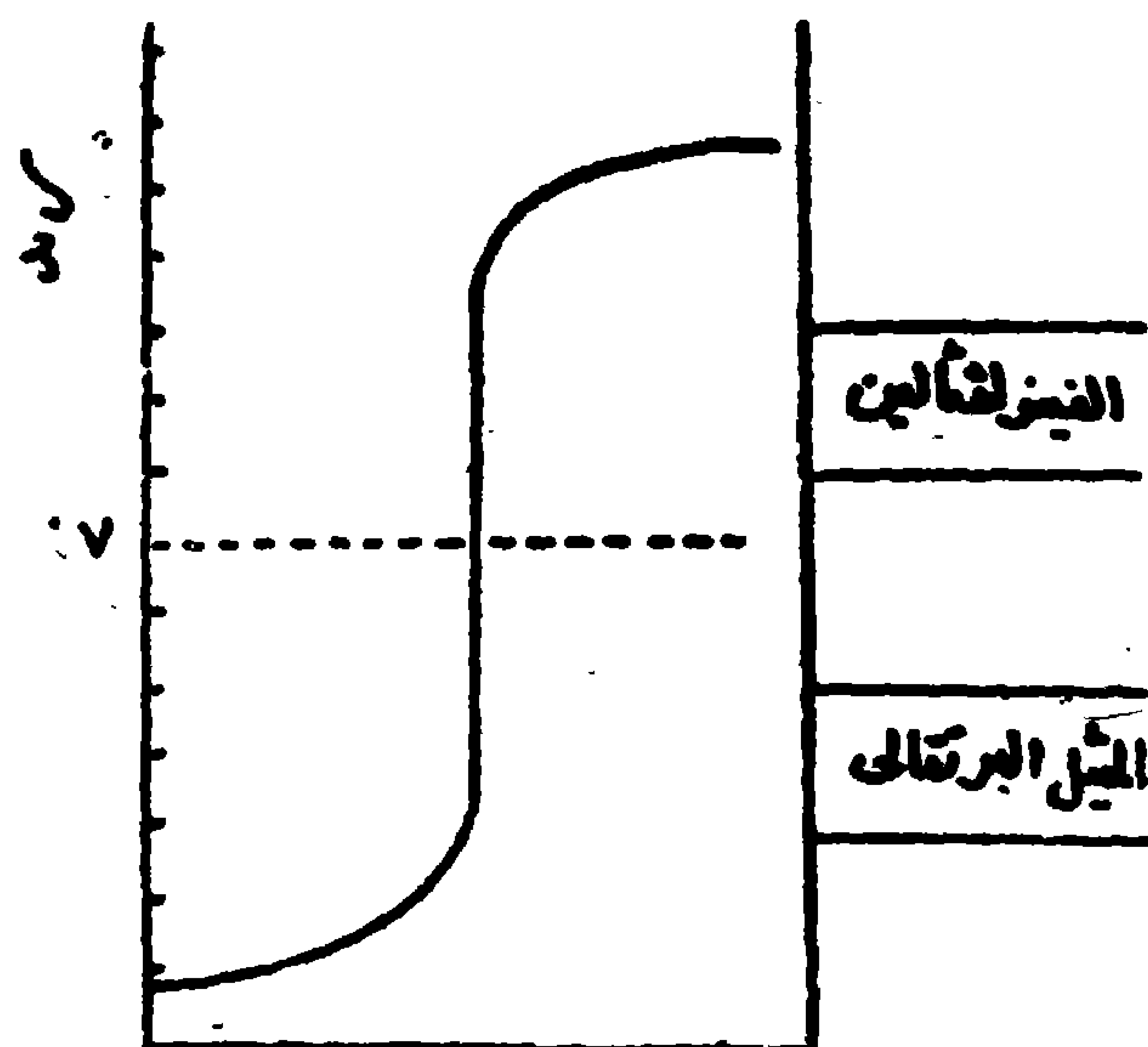
ولا يشترط عند الوصول إلى نقطة التعادل ، أن يكون الرقم الأيدروجيني للمحلول = ٧ (pH=7) ، ويوضح الجدول التالي (ص ٢٣٩) المدى من الرقم الأيدروجيني الذي يغير فيه الدليل لونه :

ويمكن اختيار الدليل المناسب لعمليات التعادل بعد دراسة منحنى التعادل لكل حالة على حدة ومعرفة مدى التغير في الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ .

منحنيات التعادل :

تمثل هذه المنحنيات التغير في الرقم الهيدروجيني أثناء عملية المعايرة .

الدليل	مدى الرقم الهيدروجينى	اللون فى الوسط الحمضى	اللون فى الوسط القاعدى
الميثيل البرتقالى	٣،١ — ٤،٤	أحمر	أصفر
الفينولفثالين	٨،٣ — ١٠،٠	عديم اللون	أحمر وردى
عباد الشمس	٦،٦ — ٧،٥	أحمر	أزرق
الميثيل الأحمر	٤،٢ — ٦،٣	أحمر	أصفر
الكريزول الأحمر	٧،٢ — ٨،٧	أصفر	أحمر
البروموكريزول الأحمر	٥،٢ — ٦،٨	أصفر	أرجوانى
البروموثيمول الأزرق	٦،٠ — ٧،٦	أصفر	أزرق



(شكل ١٣) تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية

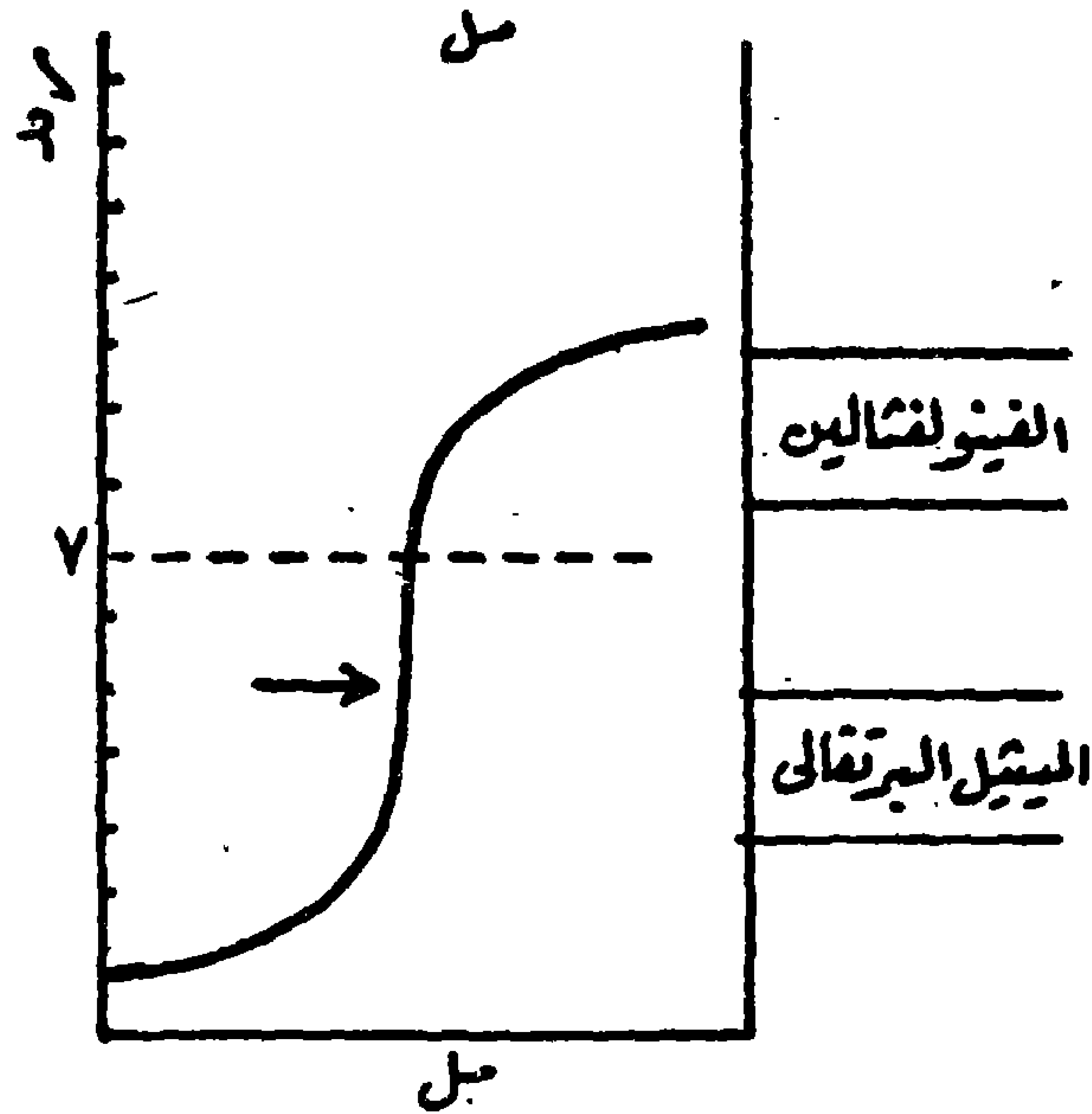
١ — تعادل الأحماض والقواعد القوية :

يبين (شكل١٣) التغير فى الرقم الهيدروجينى عند تعادل كميات متكافئة من حمض قوى (مثل حمض الهيدروكلوريك) مع قاعدة قوية (مثل هيدروكسيد الصوديوم) ، ويتضح من هذا الشكل أن الرقم الهيدروجينى للمحلول يزداد تدريجيًا بإضافة كميات قليلة من القاوى حتى تصل إلى نقطة التعادل وعندها يحدث تغيير مفاجىء فى الرقم الهيدروجينى من ٤ : ١٠ .

وينبنى على هذا أن جميع الأدلة السابقة تصلح للاستخدام فى هذا النوع من المعايرة ، حيث أنها جميعاً تغير لونها فى هذا المدى من الرقم الهيدروجينى .

٢ ـ تعادل قاعدة قوية مع حمض ضعيف :

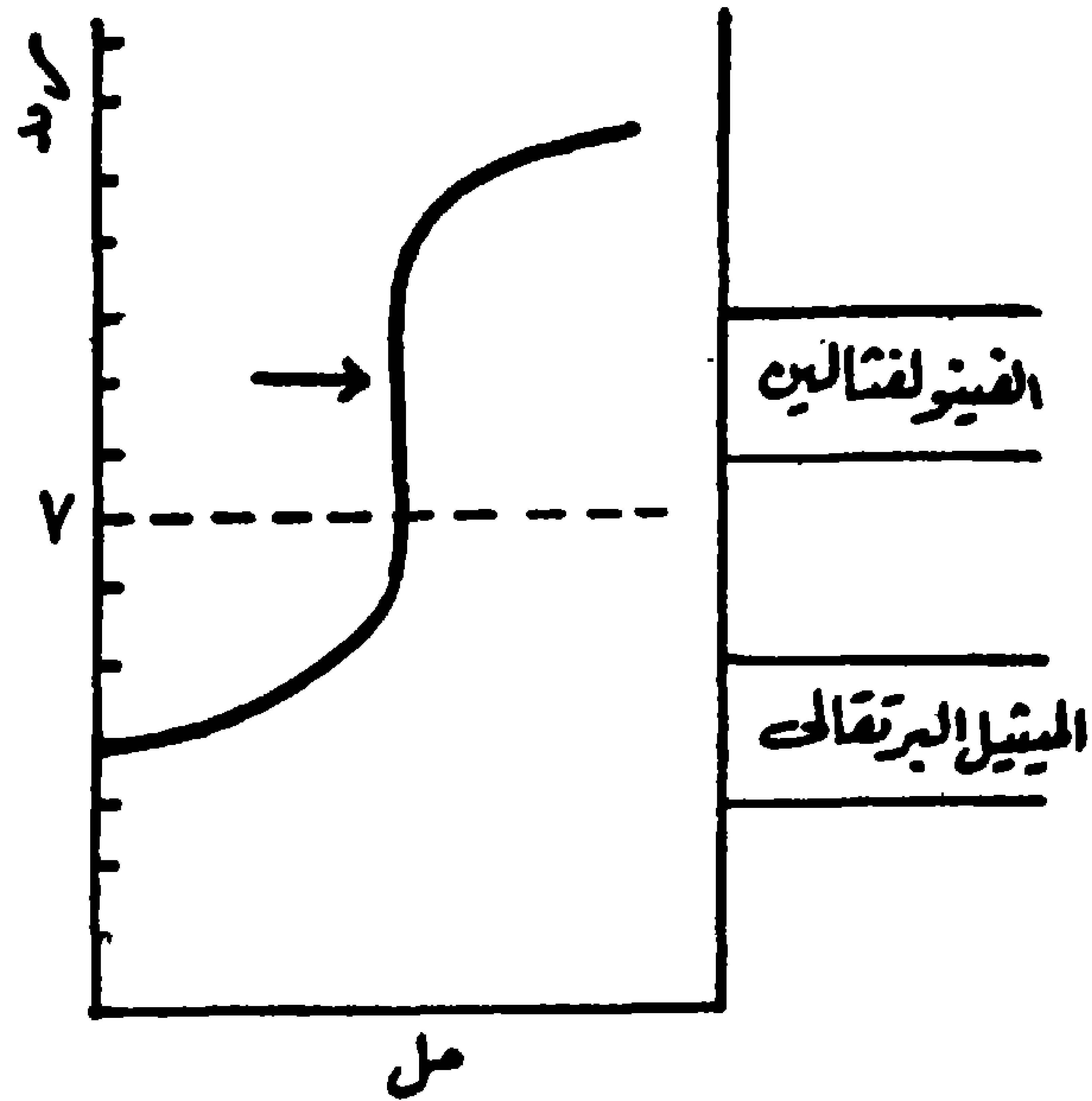
(وذلك مثل معادلة هيدروكسيد الصوديوم بحمض الخليك) يبين (شكل ١٤) مدى التغير فى الرقم الهيدروجينى عند نقطة التكافؤ فى هذه الحالة ، ويتضح من هذا الشكل أن إضافة كميات متكافئة من الحمض للقاعدة أى عند نقطة التكافؤ يكون الرقم الهيدروجينى للمحلول أعلى من ٧ (حوالى ٨) ومنه يتضح أن الفينولفثالين هو أصلح الأدلة فى هذه الحالة بينما لا يصلح الميثيل البرتقالى فى مثل هذه المعايرة .



(شكل ١٤) تعادل قاعدة قوية مع حمض ضعيف

٣ ـ تعادل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة :

(وذلك مثل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الأمونيوم) ويتضح من (شكل ١٥) أن الرقم الهيدروجينى للمحلول عند نقطة التكافؤ يكون أقل من ٧ (حوالى ٥) وبذلك لا يصلح الفينولفثالين كدليل فى هذه الحالة بينما يمكن استخدام الميثيل البرتقالى :



(شكل ١٥) تعادل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة

٤ ـ تعادل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفه :

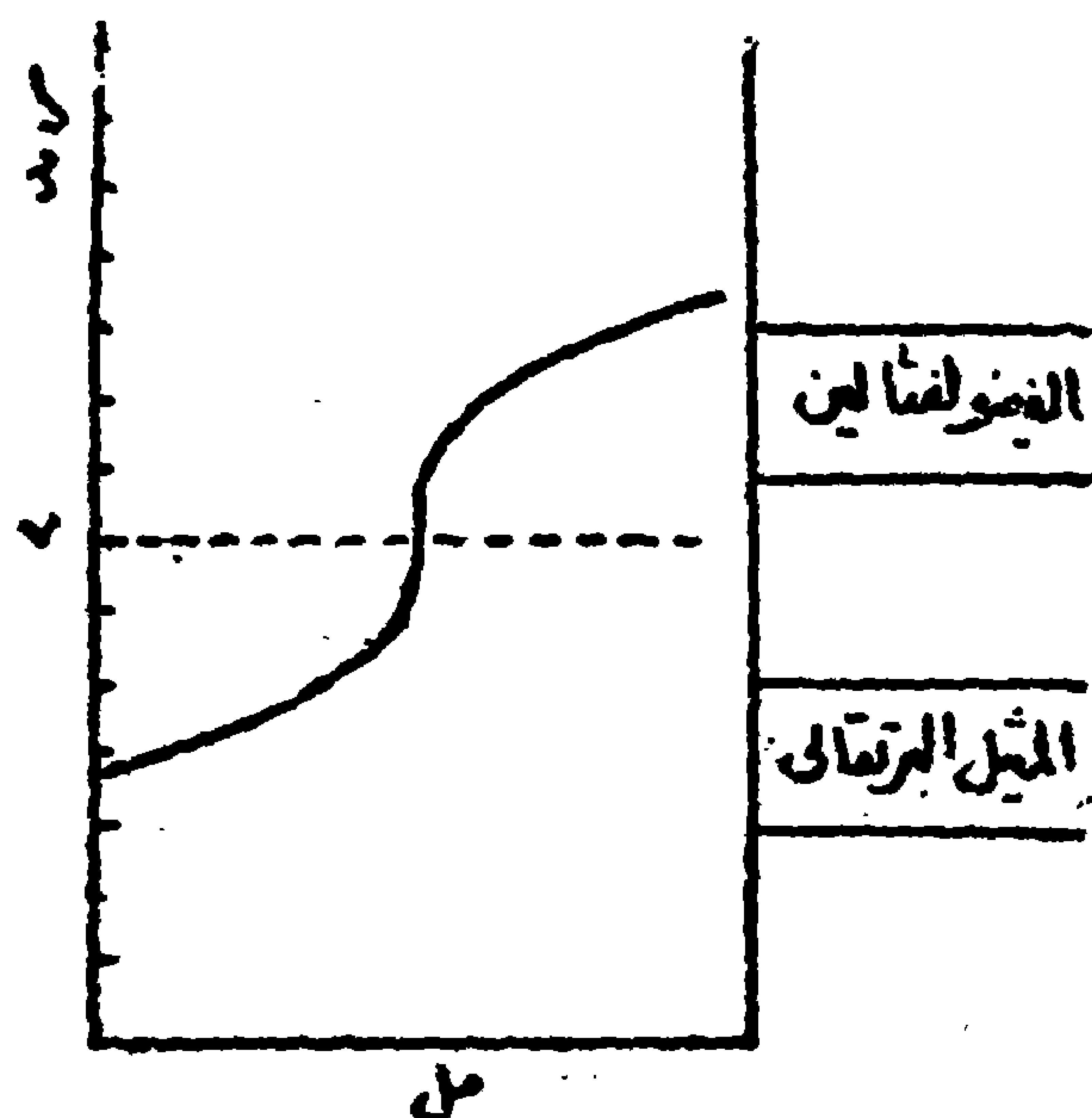
(وذلك مثل حمض الخليك مع هيدروكسيد الأمونيوم) : يتضح من (شكل ١٦) أن مدى التغير فى الرقم الهيدروجينى يكون ضئيلا للغاية بحيث لا يمكن معه استخدام أى من الأدلة البسيطة المعروفة ، وعادة ما يستخدم أدلة مختلطة مثل الأحمر المتعادل مع أزرق الميثيلين .

٥ ـ معادلة عديد القاعدية بقاعدة قوية :

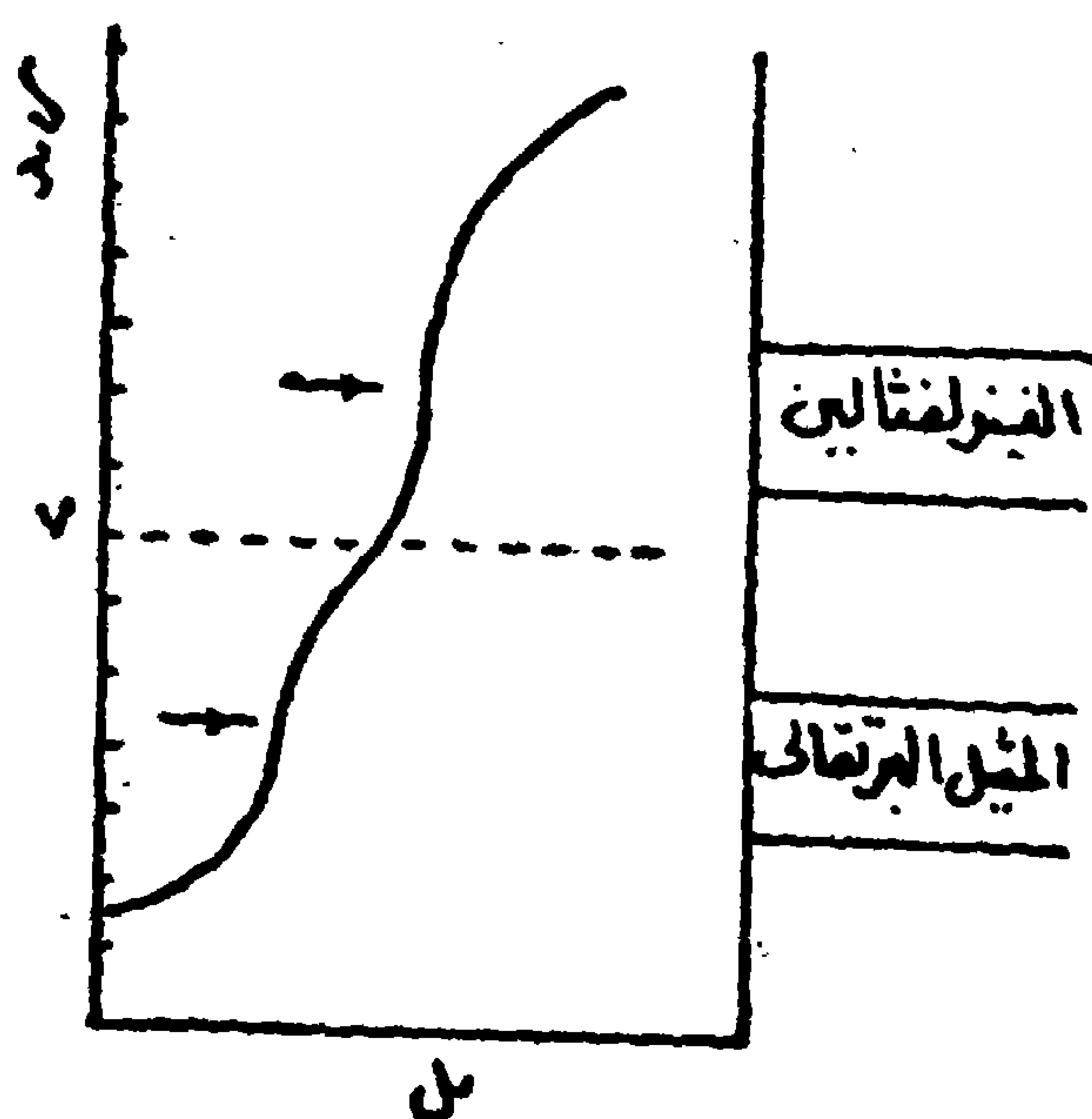
وذلك مثل معادلة حمض الفوسفوريك بهيدروكسيد الصوديوم .

ويتأين حمض الفوسفوريك على ثلاث مراحل ، وكما يتضح من منحنى المعايرة (شكل ١٧) فإن نقطة التكافؤ فى المرحلة الأولى تقع عند س يد = ٤,٦ ولذا يمكن استعمال الميثيل البرتقالى فى هذه المرحلة . أما فى المرحلة الثانية فتقع نقطة التكافؤ عند س يد = ٩,٧ ، وعندها يمكن استخدام الفينولفثالين . ومن الصعب اختيار دليل مناسب للمرحلة الثالثة حيث أن منحنى التعادل فيها يكون منبسطاً .

وفى حالة الأحماض عديدة القاعدية التى يكون فيها الفارق بين ثابتى التأين فى المرحلة الأولى والثانية ضئيل كما فى حمض الاكساليك والسكسنيك فإنه يصعب التمييز بين المرحلتين فى هذه الحالة ويعتبر التعادل وكأنه يتم على مرحلة واحدة .



(شكل ١٦) تعادل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة .



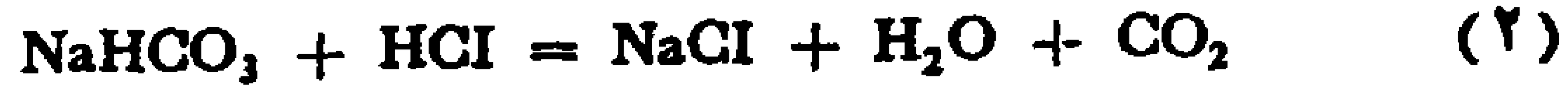
(شكل ١٧) تعادل حمض الفوسفوريك مع هيدروكسيد الصوديوم

٦ ــ معادلة كربونات الصوديوم بحمض قوى :

تتفاعل كربونات الصوديوم مع الأحماض القوية على مرحلتين كما يلى :



$Na_2CO_3 + HCl = Na HCO_3 + NaCl$ (١)



$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$ (٢)

وعند نقطة التكافؤ فى المرحلة الأولى (١) يكون س يد = ٨,٣ ولذا يمكن استخدام الفينالفثالين لتعيين هذه المرحلة. أما المرحلة الثانية (٢) حيث س يد = ٣.٨ فلا يمكن استخدام الفينولفثالين ويجب استخدام الميثيل البرتقالى .

تجارب على تفاعلات التعادل

عند إجراء هذه التجارب يجب مراعاة الإرشادات التى سبق ذكرها فى الباب التاسع :

التجربة الأولى :

تعيين عيارية محلول حمض الهيدروكلوريك باستخدام محلول قياسى من كربونات الصوديوم (١و. ع) .

الأساس النظرى :

تتفاعل كربونات الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك طبقاً للمعادلة الآتية :



$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

ولذلك فإنه لمعادلة كل كربونات يلزم وزنان مكافآن من الحمض . أى أن الوزن المكافىء

لكربونات الصوديوم = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٢}$ = ٥٣

وقد وجد أنه عند إضافة مكافىء واحد من حمض الهيدروكلوريك إلى كربونات الصوديوم فإن الكربونات تتحول إلى البيكربونات :

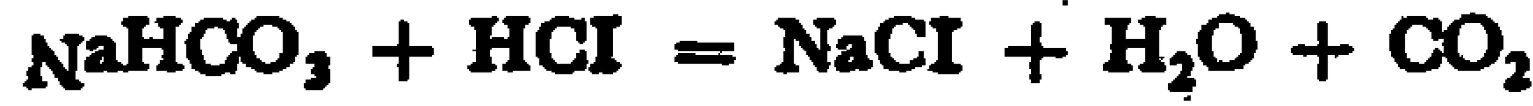


$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

وعندئذ يتغير الرقم الهيدروجينى للمحلول من حوالى س يد = ١١,٥ (قلوى) إلى س يد ٨,٣ (أقل قلوية) . فلو استخدم الفينولفثالين ، فإن لونه الأحمر يتغير إلى عديم اللون فى نهاية هذه

المرحلة ، وذلك لأن التغير فى الرقم الهيدروجينى للمحلول أثناء هذه المعايرة يقع فى نفس المدى الذى يتغير فيه لون الدليل (١٠ — ٨,٣) .

أما إذا أضيف مكافئ آخر من الحمض إلى المحلول فإن البيكربونات تتحول إلى كلوريد الصوديوم ويتصاعد ثانى أكسيد الكربون :



$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$$

ويتغير حينئذ الرقم الهيدروجينى للمحلول من س يد = ٨,٣ إلى س يد = ٣,٨ وهو يطابق مدى الرقم الهيدروجينى للميثيل البرتقالى بحيث أنه عند استخدام الميثيل البرتقالى فإن لون الدليل يتغير من الأصفر إلى الأحمر الباهت فى نهاية هذه المرحلة .

ويتبع ذلك أنه إذا استعمل الفينولفثالين كدليل فإن حجم الحمض المأخوذ يكافئ نصف الكربونات . أما إذا استعمل الميثيل البرتقالى كدليل فإن حجم الحمض يكافئ كل الكربونات . ونظراً لحساسية الفينولفثالين لثانى أكسيد الكربون فإنه يفضل استخدام الميثيل البرتقالى كدليل .

المواد اللازمة :

محلول كربونات الصوديوم — محلول حمض الهيدروكلوريك مجهول العيارية :

طريقة العمل :

١ — انقل بالماصة ٢٥ مل من محلول كربونات الصوديوم إلى الدورق المخروطى ثم أضف قطرة أو قطرتين من دليل الميثيل البرتقالى إلى المحلول (مع تجنب استخدام زيادة من الدليل ، حيث أن ذلك يعقد الحكم على نقطة التعادل بدقة) .

٢ — أضف الحمض من السحاحة تدريجياً ، مع الرج المستمر ، وقرب نقطة التعادل ، أضف الحمض قطرة قطرة ، ويستدل على اقتراب نقطة التعادل من ملاحظة أن اللون الأحمر الذى يتكون حول قطرات الحمض المتساقطة من السحاحة ، لا يختفى بسرعة عند رج المحلول ، مثل ما كان يحدث فى بدء عملية المعايرة) .

استمر فى إضافة الحمض ، حتى يتغير لون المحلول ، من الأصفر إلى الأحمر الباهت .

٣ — كرر التجربة مرتين أو ثلاثاً ، ودون النتائج فى جدول ، ثم خذ متوسط القراءات مستبعداً القراءة التى تختلف كثيراً عن زميلتها .

٤ — أعد التجربة مستخدماً دليل الفينولفثالين ، الذى يتغير لونه عند نقطة التكافؤ من الأحمر إلى عديم اللون ، وقارن هذه النتيجة بنتيجة الميثيل البرتقالى .

طريقة الحساب :

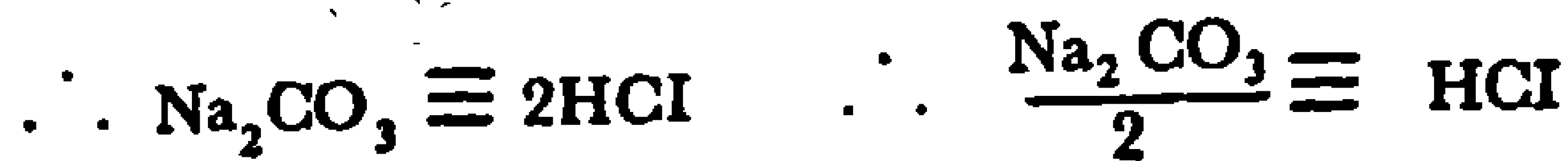
هناك طريقتان للحساب :

(أ) إذا فرض أن حجم HCl الذى استخدم لإتمام عملية التعادل (فى وجود الميثيل البرتقالى) هو V_1 وأن عياريته المجهولة هى N_1 ، فى حين أن V_2 ، N_2 هى حجم وعيارية الكربونات :

$$\therefore N_1V_1 = N_2V_2 \qquad \text{ومنها} \qquad N_1 = \frac{N_2\,V_2}{V_2}$$

وحيث أن قوة HCl بالجرام / لتر = عيارية × الوزن المكافىء

$$= N_1 \times ٣٦{,}٥$$



$$\therefore Na_2CO_3 \equiv 2HCl \qquad \therefore \frac{Na_2CO_3}{2} \equiv HCl$$

(ب) ٥٣ جم من كربونات الصوديوم (الوزن المكافىء) ≡ ٣٦,٥ جم من HCl

∴ ١٠٠٠ مل من محلول N كربونات الصوديوم ≡ ٣٦,٥ جم من HCl

∴ ١ مل من محلول N كربونات الصوديوم ≡ ٠,٠٣٦٥ جم من HCl

ومنها ١ مل من محلول ٠,١ N كربونات الصوديوم ≡ ٠,٠٠٣٦٥ جم من HCl

وحيث أن حجم من HCl قدره V_1 مل قد تفاعل مع ٢٥ مل من محلول كربونات الصوديوم :

∴ V_1 مل HCl يحتوى ٢٥ × ٠,٠٠٣٦٥ جم من HCl

∴ ١ مل HCl يحتوى $\frac{١٠٠٠ \times ٠{,}٠٠٣٦٥ \times ٢٥}{V_1}$ جم من HCl

∴ قوة محلول HCl = $\frac{١٠٠٠ \times ٠{,}٠٠٣٦٥ \times ٢٥}{V_1}$ جم / لتر

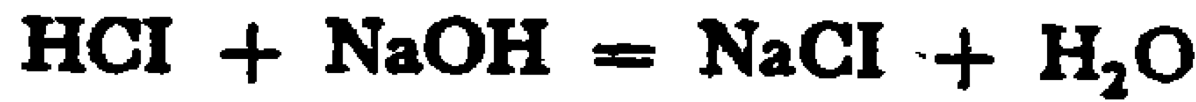
∴ العيارية Normality $\frac{١٩٠٠ \times ٠{,}٠٠٣٦٥ \times ٢٥}{V_1 \times ٣٦{,}٥}$ N

التجربة الثانية :

تعيين قوة وعيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك القياسى .

الأساس النظرى :

يتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم طبقاً للمعادلة :



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

ومنها يتضح أن الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم ، وحمض الهيدروكلوريك يساوى وزنها الجزيئى ، وحيث أن الحمض والقاعدة قويان فأى دليل يمكن استعماله فى هذه الحالة ، كما سبق شرحه :

المواد اللازمة :

(أ) محلول حمض الهيدروكلوريك القياسى .

(ب) محلول هيدروكسيد الصوديوم مجهول العيارية .

طريقة العمل :

١ ــ انقل بالماصة ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى الدورق المخروطى ، ثم أضف قطرة أو قطرتين من دليل الميثيل البرتقالى ، ثم أضف الحمض من السحاحة حتى نقطة التعادل (يتغير لون الدليل من الأصفر إلى البرتقالى) كرر التجربة مرتين ، دون النتائج فى جدول .

٢ ــ أعد التجربة مستخدماً دليل الفينولفثالين وقارن النتائج .

طريقة الحساب :

يمكن إجراء ذلك بطريقتين :

(أ) باستخدام العلاقة $N_1V_1 = N_2V_2$

ومنها قوة المحلول = عياريته × ٤٠ (الوزن المكافىء لهيدروكسيد الصوديوم))

(ب) حيث أن $HCl \equiv NaOH$

∴ ١٠٠٠ مل من محلول $HCl\ N \equiv$ ٤٠ جم من $NaOH$

∴ ١ مل من محلول $HCl\ 0,1\ N \equiv$ ٠٫٠٠٤ جم من $NaOH$

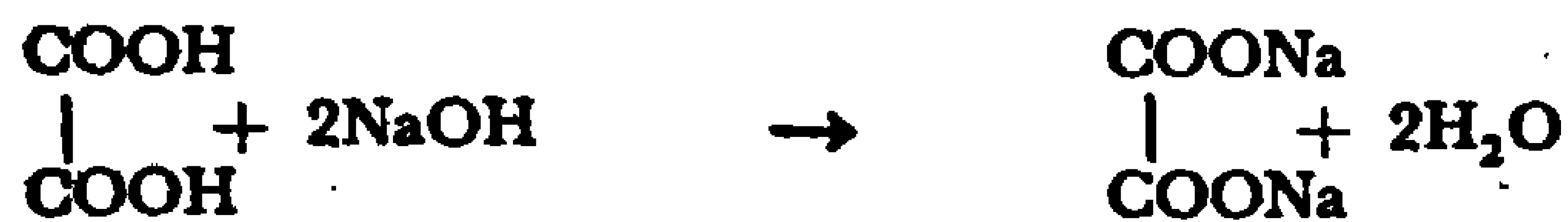
التجربة الثالثة :

تعيين قوة وعيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم بواسطة حمض الأكساليك

تنبيه : حمض الأكساليك مادة سامة ، ويجب الاحتراس عند استعماله .

الأساس النظرى :

يتفاعل حمض الأكساليك مع هيدروكسيد الصوديوم طبقاً للمعادلة الآتية :



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2NaOH \rightarrow \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + 2H_2O$$

ومنها يتضح أن الوزن المكافىء لحمض الأكساليك .

$$= \frac{\text{وزنه الجزيئي}}{٢} = \frac{٩٠}{٢} = ٤٥ \text{ للحمض اللامائي}$$

وإذا كان الحمض يحتوى على جزيئين من ماء التبلر فإن وزنه المكافىء .

$$= \frac{١٢٦}{٢} = ٦٣$$

والدليل المناسب فى هذه التجربة هو دليل الفينولفثالين ، حيث أن حمض الأكساليك يعتبر حمضاً ضعيفاً .

المواد اللازمة :

(ا) محلول حمض الأكساليك القياسى .

(ب) محلول هيدروكسيد الصوديوم مجهول العيارية .

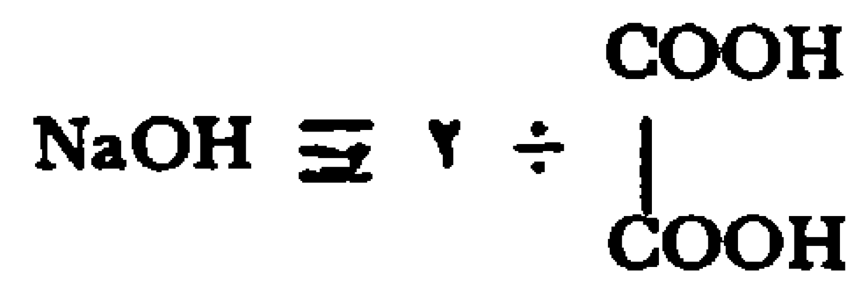
طريقة العمل :

١ — انقل ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى الدورق المخروطى ثم أضف قطرة من دليل الفينولفثالين ، ثم أضف الحمض من السحاحة حتى نقطة التعادل (يصبح لون المحلول أحمر وردياً) .

٢ — كرر التجربة مرتين أو ثلاثاً ، دون النتائج فى جدول .

طريقة الحساب :

حيث أن :



١٠٠٠ مل من محلول N حمض الأكساليك $\equiv$ ٤٠ جم من NaOH

١ مل من محلول N من حمض الأكساليك $\equiv$ ٠,٠٠٤ جم من NaOH

ويمكن استخدام العلاقة $N_1 V_1 = N_2 V_2$

التجربة الرابعة :

تعيين قوة وعيارية كل من كربونات الصوديوم ، وبيكربونات الصوديوم فى مخلوط منهما ، باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك القياسى .

الأساس النظرى :

تعتمد طريقة تقدير قوة وعيارية مكونات هذا المخلوط ، على أن حمض الهيدروكلوريك يتفاعل مع الكربونات على مرحلتين (كما فى التجربة الأولى) والمرحلة الأولى تتحدد بوجود الفينولفثالين فى مخلوط التفاعل ، وفيها يستخدم مكافىء واحد من الحمض ليحول الكربونات فى المخلوط إلى البيكربونات .

أما فى وجود دليل الميثيل البرتقالى، فإن الكربونات فى المخلوط تتفاعل تماماً ويلزمها مكافئان من الحمض .

أى أن حجم الحمض الذى تستهلكه الكربونات فى وجود الميثيل البرتقالى هو ضعف الحجم الذى تستهلكه فى وجود الفينولفثالين .

فإذا كان حجم الحمض الذى يتفاعل مع المخلوط فى وجود الفينولفثالين هو V_1 وحجمه الذى يتفاعل مع نفس الحجم من المخلوط فى وجود الميثيل البرتقالى هو V_2 فإن :

حجم الحمض الذى يكافئ كل الكربونات فى المخلوط هو $2V_1$

وحجم الحمض الذى يكافئ البيكربونات فى المخلوط هو (V_2-2V_1)

المواد اللازمة :

مخلوط من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم مجهول التركيز والقوة ، حمض الهيدروكلوريك ١ ,٠ ع (0,1N)

طريقة العمل :

١ – انقل ١٠ سم٣ من المخلوط إلى الدورق المخروطى ، وأضف قطرة أو قطرتين من دليل الفينولفثالين ثم عاير المخلوط بواسطة حمض الهيدروكلوريك حتى يختفى اللون الأحمر من المحلول ، فيكون الحجم هو V_1 مكافئاً لنصف الكربونات .

٢ – كرر التجربة مرتين .

٣ – خذ ١٠ سم٣ أخرى من المخلوط ، وأضف دليل الميثيل البرتقالى ، ثم عايرها بواسطة حمض الهيدروكلوريك ، حتى يتحول اللون الأصفر إلى الأحمر الباهت ، فيكون هذا الحجم V_2 مكافئاً لكل الكربونات والبيكربونات .

٤ – كرر التجربة مرتين .

ومن الجدير بالذكر أنه يمكن تقدير كربونات الصوديوم والبيكربونات فى مخلوطهما فى خطوة

واحدة ، بأن يؤخذ ١٠ سم٣ من المخلوط ، وتعاير بالحمض فى وجود الفينولفثالين ويكون n_1 هو الحجم الذى يكافئ نصف الكربونات ، ثم يضاف إلى المخلوط دليل الميثيل البرتقالى بعد إتمام هذه المرحلة وتكمل عملية المعايرة، فيكون حجم الحمض n_2 هو الحجم المكافئ لنصف الكربونات وكل البيكربونات ، وفى هذه الحالة يكون :

وحجم الحمض الذى يكافئ البيكربونات هو $2n_1$

وحجم الحمض الذى يكافىء البيكربونات هو $n_2 - n_1$

طريقة الحساب :



$$2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

∴ $HCl = \frac{Na_2CO_3}{2}$ أى أن مكافىء كربونات الصوديوم = ٥٣

∴ ١ مل من محلول $HCl\ 0{,}1N$ = ٠,٠٠٥٣ جم من $Na_2\ CO_3$



$$HCl + NaHCO_3 = NaCl + CO_3 + H_2O$$

∴ $HCl = NaHCO_3$. أى أن مكافئ البيكربونات = وزنها الجزيئى = ٨٤

∴ ١ مل من $HCl\ 0{,}1N$ = ٠,٠٠٨٤ جم من بيكربونات الصوديوم ويمكن أيضاً استخدام العلاقة $N_1V_1 = N_2V_2$

التجربة الخامسة :

تقدير قوة وعيارية كل من كربونات الصوديوم وهيدركسيد الصوديوم فى مخلوط منها باستخدام بعض حمض الهيدروكلوريك القيامى .

الأساس النظرى :

١ ــ عند معايرة حجم معلوم من المخلوط بالحمض (فى وجود الفينولفثالين حتى يزول لونه الأحمر) فإن الحمض يتفاعل مع كل أيدروكسيد الصوديوم (حمض قوى مع قاعدة قوية ولذلك يستخدم أى دليل) ، ولكن التفاعل هنا يحدث مع الكربونات حتى المرحلة الأولى فقط حينا تتحول إلى البيكربونات وبذلك فإن حجم الحمض المستخدم حينئذ V_1 = كل الهيدروكسيد + $\frac{1}{2}$ الكربونات .

٢ ــ وعند معايرة كمية أخرى معلومة من نفس المخلوط بالحمض فى وجود الميثيل البرتقالى ، فإن الحمض يتفاعل مع كل الأيدروكسيد + كل الكربونات وبذلك فإن حجم الحمض المستخدم V_2 = كل الهيدروكسيد + كل الكربونات .

∴ حجم الحمض الذى يكافئ كل الكربونات هو $2\,(V_2 - V_1)$

وحجم الحمض الذى يكافئ كل الهيدروكسيد هو $V_2 - 2\,(V_2 - V_1)$

ومن الجدير بالذكر أنه يمكن إجراء هذه التجربة فى خطوة واحدة (باستخدام الميثيل البرتقالى) كدليل ، بعد أن يصبح الفينولفثالين عديم اللون ، ثم تستمر المعايرة حتى يتغير اللون من الأصفر إلى البرتقالى :

∴ حجم الحمض (مع الميثيل البرتقالى) = النصف الثانى من الكربونات وبذلك يمكن استنتاج أحجام الحمض التى تكافىء كل الكربونات ، وكل الهيدروكسيد .

المواد اللازمة :

محلول حمض الهيدروكلوريك القياسى (0.1N) مخلوط من كربونات وهيدروكسيد الصوديوم .

طريقة العمل :

١ – خذ بواسطة الماصة ٢٥ مل من المخلوط ، وانقله إلى دورق مخروطى نظيف ، ثم أضف نقطتين من الفينولفثالين ، فيصير لون المحلول أحمر ورديا ؟

٢ – أضف الحمض من السحاحة ، حتى يزول لون الفينولفثالين ، أضف نقطتين من الميثيل البرتقالى ، استمر فى إضافة الحمض حتى يتغير لون الدليل من الأصفر إلى البرتقالى .

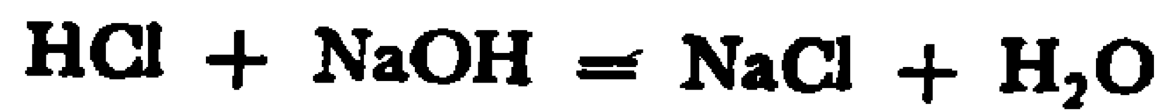
٣ – كرر التجربة مرتين أو ثلاثاً ، ودون النتائج فى جدول .

طريقة الحساب :



$$2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

∴ ١ مل من محلول 0,1N من HCl = ٠,٠٠٥٣ جم من Na_2CO_3



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

∴ ١ مل من HCl 0,1N = ٠,٠٠٤ جم من NaOH

ويمكن استخدام العلاقة $N_1 V_1 = N_2 V_2$

التجربة السادسة :

تقدير النشادر فى أملاح الأمونيوم .

الأساس النظرى :

إذا سخن ملح أمونيوى مع هيدروكسيد الصوديوم (أو أى قاعدة أخرى) يتصاعد غاز النوشادر طبقاً للمعادلة :



$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + NH_3 \uparrow$$

ولتقدير النشادر مباشرة يمكن إمرار الغاز الناتج فى حجم من محلول حمض الكبريتيك معلوم التركيز ، وتقدير الزيادة من الحمض بواسطة محلول قياسى من هيدروكسيد الصوديوم وحينئذ يمكن تقدير كمية النشادر التى تفاعلت مع حمض الكبريتيك .

وبطريقة أخرى غير مباشرة يمكن تقدير النشادر ، وذلك بإضافة إلى حجم معلوم من الملح الأمونيومى ، حجم آخر معين من محلول قياسى لأيدروكسيد الصوديوم (بشرط أن يكون أيدروكسيد المضاف أكثر من الكمية اللازمة لإتمام التفاعل مع الملح) ، ثم بعد ذلك يغلى المحلول حتى يتم التفاعل وينقطع خروج غاز النشادر ثم بعد ذلك يعاير المتبقى من أيدروكسيد الصوديوم بمحلول قياسى لحمض .

المواد اللازمة :

(أ) محلول كلوريد الأمونيوم .

(ب) محلول 0,1N لأيدروكسيد الصوديوم .

(حـ) محلول 0,1N لحمض الأيدروكلوريك .

خطوات العمل :

١ ــ انقل ١٠ سم³ من محلول كلوريد الأمونيوم إلى الدورق المخروطى .

٢ ــ أضف إليها ١٠ سم³ من محلول أيدروكسيد الصوديوم ، وضع قمعاً على فوهة الدورق المخروطى ، حتى يمنع تناثر قطرات من المحلول عند غليانه .

٣ ــ أغل المخلوط حتى ينقطع تماماً تصاعد غاز النشادر ، ويستدل على ذلك بتعريض ورقة مبللة بمحلول نترات الزئبقوز إلى الأبخرة المتصاعدة . فإذا لم تسود الورقة كان ذلك دليلا على أن خروج النشادر قد انقطع ، ويمكن أيضاً إجراء هذا الاختبار باستخدام ساق مبللة بمحلول حمض الأيدروكلوريك المركز الذى يكون أبخرة بيضاء مع النشادر .

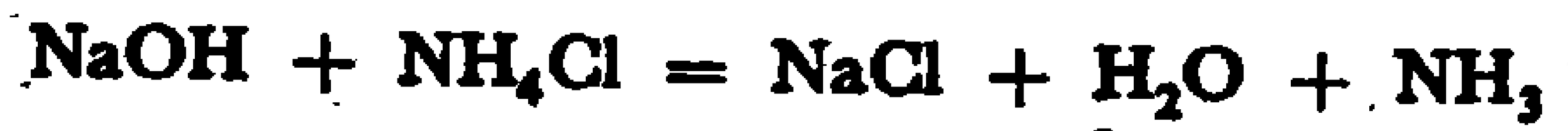
٤ ــ برد المحلول ، ثم أضف قطرة أو قطرتين من دليل الميثيل البرتقالى ، وعاير المتبقى من أيدروكسيد الصوديوم مع محلول 0,1N لحمض الأيدروكلوريك .

طريقة الحساب :

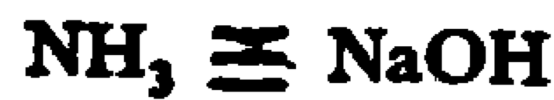
إذا فرض أن حجم محلول حمض الأيدروكلوريك 0,1N الذى استخدم فى عملية المعايرة =

V ، و حيث أن عيارية محلول أيدروكسيد الصوديوم = عيارية حمض الأيدروكلوريك .

فإن حجم أيدروكسيد الصوديوم المتفاعل مع الملح الأمونيوى (V — 20) سم^3 (أما فى حالة اختلاف عياريتى الحمض والقاعدة فيمكن استعمال العلاقة $NV=N_1V_1$ حتى يمكن تحديد حجم محلول HCl الذى يمكن أن يستعمل لو كانت عياريته تساوى عيارية محلول أيدروكسيد الصوديوم) ، وبما أن :



$$NaOH + NH_4Cl = NaCl + H_2O + NH_3$$



$$NH_3 \equiv NaOH$$

∴ ١٠٠٠ سم^3 من محلول N لأيدروكسيد الصوديوم ≡ ١٧ جم من غاز النوشادر

∴ ١ سم^3 من محلول 0,1N لأيدروكسيد الصوديوم ≡ ٠,٠٠١٧ جم من غاز النشادر

∴ (v — 20) سم^3 من محلول 0,1N لأيدروكسيد الصوديوم ≡ ٠,٠٠١٧ (v — 20) جم من غاز النوشادر .

∴ مقدار غاز النوشادر فى محلول كلوريد الأمونيوم

$$\frac{١٠٠٠ \times (٧ - ٢٠)\ ٠٠,٠٠١٧}{١٠} \text{ حجم/لتر}$$

ملحوظة : يمكن كذلك استخدام العلاقة $NV = N_1V_1$

التجربة السابعة :

تحليل عينة من حمض الفوسفوريك التجارى

الأساس النظرى :

حمض الفوسفوريك حمض ثلاثى القاعدية يتفكك فى محلوله المائى على ثلاث مراحل :



$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + HPO_4^- \qquad K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$$



$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{--} \qquad K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$$



$$HPO_4^{--} \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{---} \qquad K_3 = 5 \times 10^{-13}$$

ومن قيمة ثابت التفكك لهذه المراحل الثلاث يتضح أن الفرق بين K_1 وكل من K_2 ، K_3 كبيراً جداً .

($\frac{K_1}{K_2}$ أو $\frac{K_2}{K_3}$ أكثر من ١٠٠٠)

وعلى ذلك فإن الحمض يمكن أن يسلك وكأنه مخلوط من أحماض أحادية القاعدية ثابت تأينها كما هو موضح من قبل . وعلى هذا الأساس تتم عملية التعادل فى هذه الحالة على ثلاث

مراحل أيضاً لكل منها نقطة تكافؤ . وتتميز كل نقطة تكافؤ بمدي من الرقم الهيدروجيني كما يلي :

الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ الأولى هو س يد = ٤,٦ (PH = 4,6) وبذلك يمكن استخدام الميثيل البرتقالي كدليل .

أما الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ الثانية هو س يد = ٩,٧ (PH=9,7) وهو يقع في مدى الرقم الهيدروجيني لدليل الفينولفثالين .

أما بالنسبة للمرحلة الثالثة حيث الرقم الهيدروجيني س يد = ١٢,٦ (PH =12,6) فإنه لا يوجد دليل مناسب . ولكن إذا أجريت عملية المعايرة حتى المرحلة الثانية ثم أضيف محلول كلوريد الكالسيوم لترسيب أيون الفوسفات (الثلاثي التكافؤ) عقب تكوينه فإنه يمكن معايرة حمض الفوسفوريك كحمض ثلاثي القاعدية باستخدام دليل الفينولفثالين :

المواد اللازمة :

محلول ٠,١ ع من هيدروكسيد الصوديوم — عينة من حمض الفوسفوريك التجاري :

طريقة العمل :

١ — زن حوالي ٢ جم من حمض الفوسفوريك التجاري بالضبط في وعاء صغير ذو غطاء :

٢ — أنقله إلى دورق محدد السعة (٢٥٠ مل) نقلا كمياً . بواسطة الماء المقطر . ثم أكمل إلى العلامة بالماء المقطر . رج برفق حتى يمتزج المحلول مزجاً تاما :

٣ — أنقل ٢٥ مل من المحلول إلى الدورق المخروطي ثم عاير باستخدام محلول ٠,١ ع من هيدروكسيد الصوديوم في وجود دليل الميثيل البرتقالي .

٤ — كرر التجربة عدة مرات ودون النتائج في جدول . مع ملاحظة أن كمية القاعدة (x مل) التي استهلكت في هذه الحالة تكافئ $\frac{1}{3}$ الحمض ، وعلى ذلك فإن كمية القاعدة التي تكافئ الحمض كله = 3 x مل .

٥ — في تجربة أخرى عاير ٢٥ مل من محلول حمض الفوسفوريك باستخدام دليل الفينولفثالين مع ملاحظة أن كمية القاعدة التي استهلكت في هذه الحالة Y مل تكافئ $\frac{2}{3}$ الحمض وعلى ذلك فإن كمية القاعدة التي تكافئ الحمض كله = $\frac{3}{2}$ x مل .

طريقة الحساب :

$$\text{الوزن المكافئ لحمض الفوسفوريك} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{3} = 49$$

يمكن باستخدام العلاقة $N_1\ V_1 = N_2\ V_2$ حساب عيارية محلول حمض الفوسفوريك :

حيث V_1 حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المكافئ للحمض كله .

N_1 عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ ع (0,1N) :

V_2 حجم محلول حمض الفوسفوريك (٢٥ مل) .

N_2 عيارية محلول حمض الفوسفوريك .

∴ قوة محلول حمض الفوسفوريك = N_2 × الوزن المكافئ لحمض الفوسفوريك = M جم / لتر

أى أن اللتر من محلول حمض الفوسفوريك يحتوى على M جم

∴ ٢٥ مل من محلول حمض الفوسفوريك يحتوى على $\frac{M}{٤}$ جم .

ومن ذلك فإن :

النسبة المئوية لحمض الفوسفوريك التجارى

$$= \frac{M}{٤} \times \frac{١}{\text{وزن العينة}} \times ١٠٠$$

التجربة الثامنة :

تحليل عينة من البوراكس التجارى وتعيين كمية حمض البوريك .

الأساس النظرى :

يتفاعل البوراكس $Na_2B_4O_7$ مع حمض الهيدروكلوريك وتكون حمض البوريك وكلوريد الصوديوم طبقاً للمعادلة :



$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl$$

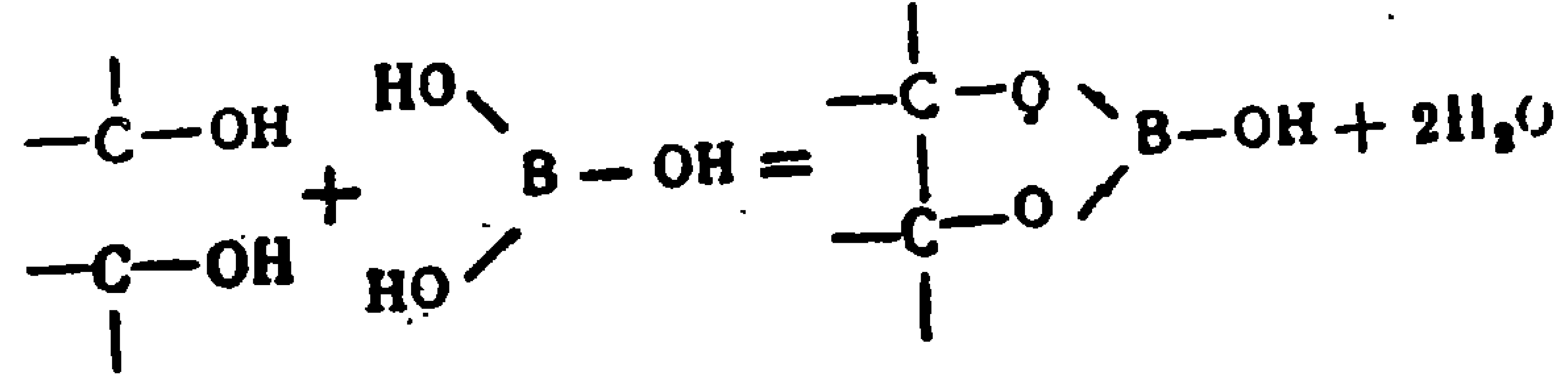
وعلى ذلك فإن الوزن المكافئ للبوراكس = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٢}$

$$= \frac{Na_2B_4O_7}{٢} = \frac{٢٠١,٣٠}{٢} = ١٠٠,٦٥$$

ويقع التغير فى الرقم الهيدروجينى فى هذه الحالة فى مدى الرقم الهيدروجينى للميثيل البرتقالى ولذا فإنه يمكن استخدامه كدليل :

أما حمض البوريك H_3BO_3 فهو حمض ضعيف أحادى القاعدية (ثابت التفكك = ٥,٨ ×

١٠−١٠) ولهذا لا يمكن معايرته بدقة مع محلول قياسى من هيدروكسيد الصوديوم . ولكن قد وجد أنه فى وجود بعض المركبات العضوية عديدة الهيدروكسيل مثل الجليسيرول أو المانيتول أو الجلوكوز فإن حمض البوريك يتحد مع هذه المركبات لتكوين مركبات تتصرف كأحماض قوية نسبياً ، أحادية القاعدة طبقاً للمعادلة :



وعلى ذلك يمكن معايرتها مع محاليل القواعد باستخدام الفينولفثالين . علماً بأن الوزن المكافئ لحمض البوريك (أحادى القاعدية) يساوى الوزن الجزيئى أى ٦١٫٨٤ .

ويمكن استخدام الجلسيرول النقى جداً والمتعادل وإن كان يفضل استخدام المانيتول . وعادة ما يضاف ١ جم لكل ١٠ مل من محلول حمض البوريك .

وللتمرين يعاير محلول البوراكس مع محلول حمض الهيدروكلوريك القياسى باستخدام الميثيل البرتقالى . أما حمض البوريك المنطلق فيمكن معايرته مع محلول قياسى من هيدروكسيد الصوديوم فى وجود المانيتول باستخدام الفينولفثالين ويجب فى هذه الحالة التخلص من حمض الكربونيك حيث أنه يؤدى إلى ارتفاع نقطة التكافؤ .

المواد اللازمة :

عينة من البوراكس التجارى — محلول ٠٫١ ع من حمض الهيدروكلوريك — ما نيتول — محلول ٠٫١ ع من هيدروكسيد الصوديوم الخالى من الكربونات .

طريقة العمل :

١ — زن حوالى ٤ جم من عينة البوراكس التجارى بالضبط ثم أذبها فى الماء المقطر الساخن انقل المحلول بعد تبريده نقلا كمياً إلى دورق ذات سعة محدودة (٢٥٠ مل) ثم أكمل العلامة بالماء المقطر ورج المحلول .

٢ — انقل ٢٥ مل من محلول البوراكس إلى الدورق المخروطى وعاير مع محلول حمض الهيدروكلوريك القياسى (٠٫١ ع) باستخدام دليل الميثيل البرتقالى .

٣ — كرر الخطوة السابقة عدة مرات ، دون النتائج فى جدول .

٤ — خذ ٢٥ مل من محلول البوراكس وأضف إليها كمية من محلول حمض الهيدروكلوريك

مساوية للكمية المستخدمة فى الخطوة السابقة ، ثم غطى الدورق المخروطى بزجاجة ساعة وسخن برفق لمدة ١٠ دقائق (دون الغليان) وذلك لطرد ثانى أكسيد الكربون ، هذا مع ملاحظة أن الغليان الشديد قد يؤدى إلى فقدان حمض البوريك لتطايره مع الماء . برد المحلول ثم أضف ٢ جم من المانيتول ورج حتى يذوب . أضف بضع قطرات من الفينولفثالين ثم عاير المحلول مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (٠,١ ع) حتى ظهور لون وردى باهت . أضف ١ جم من المانيتول وفى حالة زوال اللون أضف محلول هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة حتى ظهور اللون الوردى : أعد هذه العملية حتى لا يظهر أى تأثير للمانيتول المضاف على اللون .

٥ ـ كرر الخطوة السابقة عدة مرات ، ودون النتائج فى جدول .

طريقة الحساب :

يمكن حساب النسبة المئوية للبوراكس فى العينة التجارية كما يلى :



١ مل HCl 0,1N ≡ ٠,١٠٠٦ جم بوراكس $Na_2B_4O_7$



١ مل NaOH0,1N ≡ ٩,٠٠٦١٨ جم H_3BO_3



≡ ٠,٠٠٥٠٣ جم $Na_2B_4O_7$

ومنها يمكن حساب تركيز محلول البوراكس (لنفرض أنها M جم / لتر)

∴ النسبة المئوية للبوراكس فى العينة = $\frac{M}{٤} \times \frac{١}{\text{وزن العينة}} \times \frac{٢٠٠}{١٠٠}$

تجارب أخرى يمكن إجراؤها :

١ ـ تحليل عينة من حمض الخليك التجارى .

٢ ـ تحليل عينة من حمض الكبريتيك التجارى .

٣ ـ تحليل عينة من حمض الهيدروكلوريك التجارى .

الباب الحادى عشر

تفاعلات التأكسد والاختزال

Oxidation-Reduction Reactions

ذكرنا من قبل أن تفاعلات الأكسدة والاختزال (Redox reactions) هى تلك التفاعلات التى يصحبها تغير فى عدد التأكسد أو بعبارة أخرى انتقال الإلكترونات بين المواد المتفاعلة . ومن الممكن الحكم على تكافؤ المواد الداخلة فى هذه التفاعلات بطرق مختلفة ، نذكر منها الآتى :

أولا : الوزن المكافئ لعامل مؤكسد أو مختزل هو ذلك الوزن من المادة الذى يتفاعل مع أو يحتوى على الوزن المكافئ من الأيدروجين الفعال (١٫٠٠٨ وحدة وزنية) الذى يمكن استغلاله فى عملية الاختزال ، أو على الوزن المكافئ من الأكسجين الفعال (Available) (٨ وحدات وزنية) ، والذى يمكن استغلاله فى عملية التأكسد .

ومن المعادلة الافتراضية لتحلل المادة يمكن معرفة الوزن المكافئ للمادة . فمثلا برمنجنات البوتاسيوم فى وسط حمضى نجد أن ٢ جرام جزىء منها تعطى خمس ذرات من الأكسجين الفعال (أو ١٠ مكافئات) ، والتى يمكن أن يستغلها العامل المختزل .



$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5O$$

وعلى ذلك فالوزن المكافئ للبرمنجنات = $\frac{2KMnO_4}{2 \times 5} = \frac{KMnO_4}{5}$

وبالنسبة لثانى كرومات البوتاسيوم حيث المعادلة الافتراضية لها كما يلى :



$$K_2Cr_2O_7 = K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

∴ الوزن المكافئ للبيكرومات = $\frac{K_2Cr_2O_7}{3 \times 2} = \frac{K_2Cr_2O_7}{6}$

وفى حالة فوق أكسيد الأيدروجين :



$$H_2O_2 = H_2O + O$$

الوزن المكافئ لفوق أكسيد الأيدروجين = $\frac{H_2O_2}{1 \times 2} = \frac{H_2O_2}{2}$

ثانياً : وفى عمليات الأكسدة والاختزال ، يجب أن يؤخذ فى الاعتبار الحالات الآتية :

(أ) عدد الإلكترونات المتداولة فى التفاعلات الأيونية الجزيئية التى تمثل المعادلة .

(ب) التغير فى عدد التأكسد بالنسبة لعنصر معين سواء كان مختزلا أو مؤكسداً .

وفى تجارب التحليل الكمى يهمنا فقط التفاعلات التى تتم فى المحاليل أى التفاعلات الأيونية : ولذلك سنقتصر على تفاعلات الأكسدة والاختزال فى المحاليل المائية ، ويمكن حينئذ التعبير عن أكسدة كلوريد الحديدوز بواسطة الكلور كما يلى :



$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2\ FeCl_3$$

والتفاعلات الأيونية كما يلى :



$$2Fe^{++} + Cl_2 = 2Fe^{+++} + 2Cl^-$$

حيث يتحول أيون الحديدوز Fe^{++} إلى الحديديك Fe^{+++} (عملية أكسدة) وتحول جزىء الكلور المتعادل إلى أيونات الكلور السالبة Cl^- (عملية اختزال) . وطبقاً للتركيب الإلكترونى للمادة . فإن تحول الأيون Fe^{++} إلى Fe^{+++} يتبعه فقد لإلكترون واحد ، وعملية تحول جزىء الكلور المتعادل إلى أيونات حدثت نتيجة لاكتسابه إلكترونين .

وبذلك فإن تفاعل التأكسد هو عملية يتبعها فقد للإلكترونات .



$$Fe^{++} - e = Fe^{+++}$$

وتفاعل الاختزال هو عبارة عن عملية تنتج عن اكتساب للإلكترونات :



$$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$$

وفى عملية الأكسدة والاختزال الحقيقية تنتقل الإلكترونات من المادة المؤكسدة إلى المختزلة ، وبالتالى يمكن تعريف كل من عمليات الأكسدة ، والاختزال ، والعامل المؤكسد ، والعامل المختزل .

عملية الأكسدة :

هى العملية التى تفقد فيها الذرة أو الأيون إلكترونا واحداً أو أكثر .

عملية الاختزال :

هى العملية التى يكتسب فيها الذرة أو الأيون إلكترونا واحداً أو أكثر .

العامل المؤكسد : (Reductant)

هو ذلك العامل الذى يكتسب إلكترونات ويختزل تبعاً لذلك إلى حالة من حالات التكافؤ العليا .

العامل المختزل : (Oxidant)

هو ذلك العامل الذى يفقد إلكترونات متحولا إلى حالة أعلى من حالات التكافؤ .

وفى جميع تفاعلات الأكسدة والاختزال لا يمكن لعملية (أكسدة) أن تحدث دون الأخرى (اختزال) ، وإذا علمنا التغير فى عدد الإلكترونات لكل أيون فى عملية الأكسدة والاختزال ، يمكن حساب الوزن المكافئ ، وعلى ذلك فإن :

الوزن المكافئ لعامل مؤكسد أو مختزل :

هو عبارة عن الوزن الجزيئى مقسوماً على عدد الإلكترونات التى يكتسبها أو يفقدها جزىء واحد من تلك المادة أثناء التفاعل .

فمثلا أيون البرمنجنات ، والكرومات ، والحديدوز والأكسالات يمكن توضيح معادلاتها الجزئية الأيونية كما يلى :



$$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$$

وبذلك فالوزن المكافئ للبرمنجنات := $\frac{MnO_4^{-}}{5} = \frac{KMnO_4}{5}$.



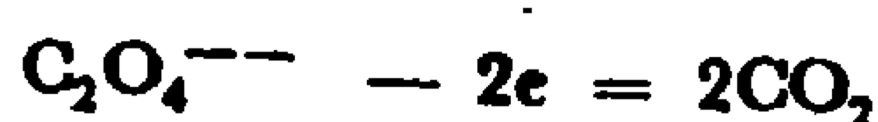
$$Cr_2O_7 + 14H^{+} + 6e = 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

والوزن المكافئ للبيكرومات := $\frac{Cr_2O_7^{--}}{6} = \frac{K_2Cr_2O_7}{6}$.



$$Fe^{++} - e = Fe^{+++}$$

والوزن المكافئ للحديدوز = $\frac{Fe^{++}}{1} = \frac{FeSO_4}{1}$



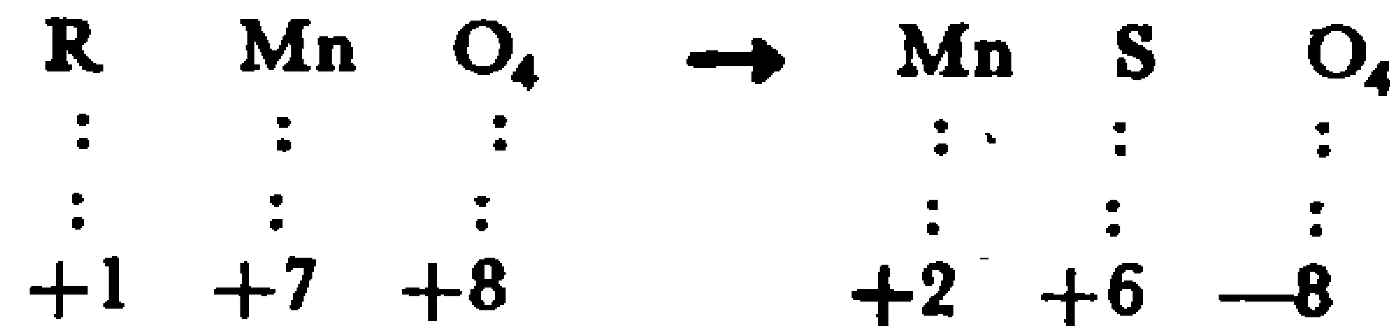
$$C_2O_4^{--} - 2e = 2CO_2$$

الوزن المكافئ الأكسالات = $\frac{C_2O_4^{--}}{2} = \frac{H_2C_2O_4}{2}$

(ب) والطريقة الثانية ذات أهمية فى حساب الوزن المكافئ لمادة هو عدد التأكسد (Oxidation number)

والوزن المكافئ لعامل مؤكسد :

يمكن تحديده بمقدار التغير فى عدد التأكسد والذى يتطلبه العامل المختزل ، أو هو عبارة عن مقدار العامل المؤكسد الذى يعتريه وحدة التغيرات فى عدد التأكسد ، فمثلا عند اختزال البرمنجنات فى وجود حمض الكبريتيك المخفف إلى ملح المنجنوز فإن أيون البرمنجنات MnO_4^{---}

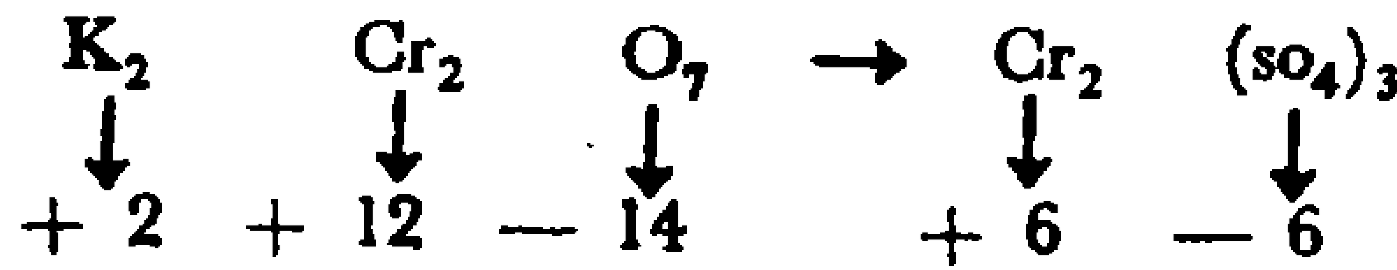


وفيه المنجنيز سباعى التكافؤ ، قد اختزل إلى أيون Mn^{++} الثنائى التكافؤ أى أن التغير فى عدد تأكسد المنجنيز حدث من (ـ ٧) إلى (+ ٢) :

∴ التغير فى تكافؤ = ٧ ـ ٢ = ٥

، الوزن المكافئ = $\frac{\text{وزنها الجزيئى}}{٥}$

وأيون البيكرومات Cr_2O_7 وفيه الكروم سداسى التكافؤ ، يختزل فى الوسط الحمضى إلى أيون Cr^{+++} الثلاثى التكافؤ :



أى أن التغير فى عدد التأكسد لذرتين من الكروم قد حدث من (+ ١٢) إلى (+ ٦) أى بمقدار ٦ وحدات من وحدات الاختزال (جزىء البيكرومات يحتوى على ذرتين كروم) :

∴ التغير فى التكافؤ بالنسبة للذرة الواحدة = ٦ ـ ٣ = ٣

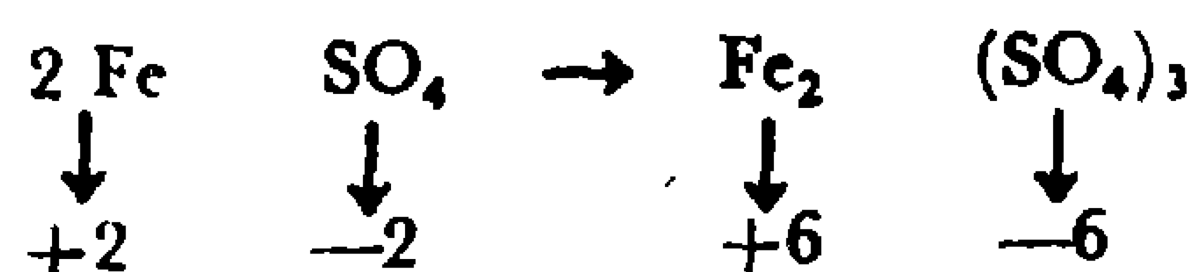
∴ الوزن المكافئ لبيكرومات البوتاسيوم

$$= \frac{\text{وزنها الجزيئى}}{\text{التغير فى تكافؤ ذرات الكروم التى يحتويها الجزىء}}$$

$$= \frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٢ \times ٣} = \frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٦}$$

وبذلك فإنه لكى يمكن إيجاد الوزن المكافئ لعامل مؤكسد يقسم الوزن الجزيئى له على التغير فى رقم التأكسد الذى يعترى أى عنصر فى الجزىء الواحد :

وبالمثل فإن الوزن المكافئ لعامل مختزل يمكن تحديده بالتغير فى عدد التأكسد الذى يعتريه العامل المؤكسد ، فعند تحول كبريتات الحديدوز إلى كبريتات الحديديك :

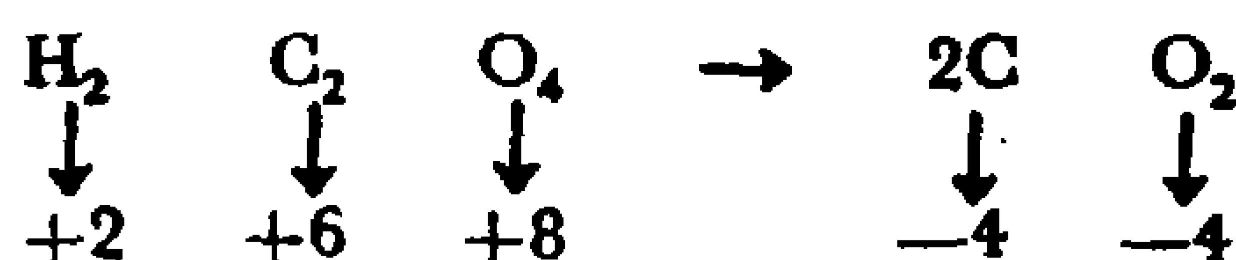


∴ التغير فى عدد التأكسد لذرة الحديد هو من (+ ٢) إلى (+ ٣) أى بمقدار وحدة واحدة من وحدات الأكسدة ، وبذلك فإن الوزن المكافئ لكبريتات الحديدوز

$$= \frac{\text{وزنها الجزيئى}}{1}$$

وبالمثل عند تأكسد كلوريد القصديروز إلى كلوريد القصديريك يزداد تكافؤ القصدير من ٢ إلى ٤ ويكون الوزن المكافئ لكلوريد القصديروز $= \frac{\text{وزنه الجزيئى}}{2}$

وعند أكسدة حمض الأكساليك إلى ثانى أكسيد الكربون والماء يكون



التغير فى عدد التأكسد لذرتين من الكربون هو من (+ ٦) إلى (+ ٨) أى بمقدار وحدتين من وحدات التأكسد ∴

∴ الوزن المكافئ لحمض الأكساليك $= \frac{\text{وزنه الجزيئى}}{2}$

وبصفة عامة يمكن القول بأن الوزن المكافئ للعنصر يشترك فى تفاعل الأكسدة والاختزال هو عبارة عن وزنه الذرى مقسوماً على التغير فى عدد التأكسد ؛ وعندما يعترى ذرة ما جزيء متراكب Complex molecule تغير فى عدد التأكسد فإن الوزن المكافئ للمادة هو عبارة عن وزنها الجزيئى مقسوماً على التغير فى عدد التأكسد للعنصر المؤكسد أو المختزل ؛ وإذا وحدث أكثر من ذرة للعنصر المتفاعل يقسم الوزن الجزيئى على مجموع التغير فى عدد التأكسد .

الدلائل المستخدمة لتعيين نقطة التكافؤ فى تفاعلات الأكسدة والاختزال :

تعمل برمنجنات البوتاسيوم كدليل ذاتى ، فلونها بنفسجى ، وعند اختزالها تصبح عديمة اللون ، ولكن فى حالة الأكسدة بالبيكرومات توجد طريقتان للكشف عن نقطة التكافؤ .

طريقة الدليل الخارجى External indicator method

طريقة الدليل الداخلى Internal indicator method

الدليل الذاتى : Self indicator

قد تعمل المادة المتفاعلة نفسها كدليل ، فنقطة واحدة من محلول 0,IN من برمنجنات البوتاسيوم ، تحدث تغيراً ملحوظاً لمئات الميلليمترات من المحلول حتى فى وجود أيونات أخرى ملونة مثل أيونات الحديديك ، وكذلك الحال بالنسبة لمحاليل اليود .

الدليل الداخلى :

ويسمى بدليل التأكسد والاختزال oxidation reduction indicator ويختلف لونه فى الوسط المؤكسد عنه فى الوسط المختزل . ومن أمثلة ذلك هو ثنائى الفينيل أمين Diphenylamine، ويمكن الحصول عليه بتحضير محلول ١ ٪ من ثنائى فينيل أمين فى حمض الكبريتيك المركز . ويستخدم عند معايرة محاليل الحديدوز مع محلول بيكرومات البوتاسيوم ، وفى هذه الحالة يضاف دائماً حمض الفوسفوريك ، وذلك لأن حمض الفوسفوريك يكون مع أيونات الحديديك الناتجة عن التأكسد مركباً Complex Compound . وبذلك يبعدها عن محيط التفاعل ، مما يساعد على أكسدة أيونات الحديدوز كلية إلى أيونات الحديديك .

ويلاحظ أن الدليل يعطى لوناً أخضر مع أملاح الحديدوز ، وقبل نقطة التكافؤ بقليل يقتم اللون إلى أخضر مائل للزرقة ثم يكون لوناً أزرق بنفسجى زاهى بتأكسده إلى diphenylbenzidine-violet وهذا اللون لا يتأثر سواء بالرج أو بإضافة زيادة من بيكربونات البوتاسيوم .

الدليل الخارجى :

أصبح استخدامه محدوداً نتيجة لاكتشاف طريقة الدليل الداخلى . وتستخدم هذه الطريقة فى معايرة محاليل الحديدوز حيث يستعمل محلول ١,٠ ٪ من حديدى سيانيد البوتاسيوم كدليل خارجى وفيها . تؤخذ منه قطرات منفصلة بواسطة قضيب زجاجى على قطعة ورق بيضاء .وأثناء معايرة محلول الحديدوز المحمض بمحلول بيكرومات البوتاسيوم نأخذ قطرة من المحلول من آن لآخر بواسطة قضيب زجاجى . ونضع هذه القطرة بجوار قطرة الدليل . حتى تلامسها حيث يتكون لون أزرق عند تلامسهما . طالما أننا لم نصل إلى نقطة التكافؤ . وعند بلوغ نقطة التكافؤ لا يظهر أى لون نتيجة لأكسدة جميع أيونات الحديدوز إلى أيونات الحديديك .



$$K_3[Fe(CN)_6] + Fe^{++} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6] + 3K^+$$

Ferrous férricyanide

"Turnbull's blue"

هذا وفى التجارب التى لا يصلح فيها أى دليل يمكن استخدام الطريقة المسماة "Potentiometric method"

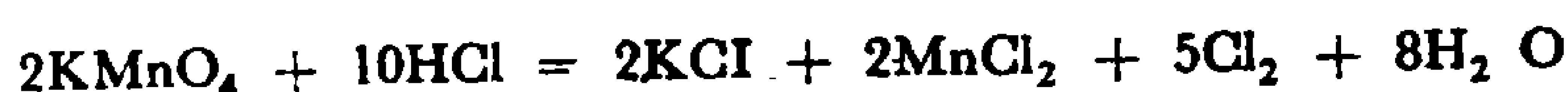
أولا : التأكسد بواسطة برمنجات البوتاسيوم

برمنجنات البوتاسيوم عامل مؤكسد قوى ، خصوصاً فى الوسط الحمضى .



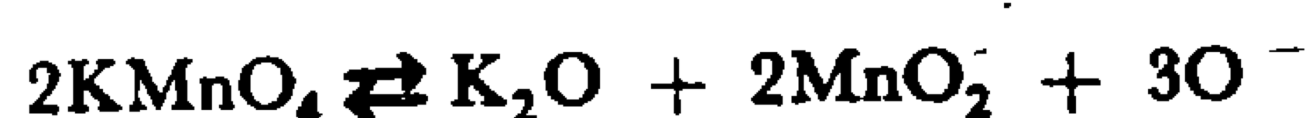
$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$$

ويستخدم حمض الكبريتيك لأنه لا يتأثر ببرمنجنات البوتاسيوم، ولا يمكن استخدام حمض الإيدروكلوريك لأنه يتأكسد بواسطة البرمنجنات إلى الكلور :



$$2KMnO_4 + 10HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$$

وفى الوسط القلوى القوى يختزل المنجنيز السباعى التكافؤ طبقاً للمعادلة :



$$2KMnO_4 \rightleftarrows K_2O + 2MnO_2 + 3O$$

وبذلك فان الوزن المكافئ فى الوسط القلوى = $\frac{\text{٢} \times \text{الوزن الجزيئى}}{\text{٦}}$ = $\frac{1}{3}$ الوزن الجزيئى .

ونظراً لتكون أكسيد المنجنيز الأسود لا تكون نقطة التكافؤ واضحة جداً . وبرمنجنات البوتاسيوم ليست مادة قياسية أولية ، لأنه يصعب الحصول عليها فى حالة نقية ، وتكون دائماً محتوية على ثانى أكسيد المنجنيز ، ولذلك فإنه بعد إذابة البرمنجنات ، ترشح لفصل ثانى أكسيد المنجنيز خلال الصوف الزجاجى أو sintered-glass filter ، ثم تعاير مع مادة قياسية أولية مثل حمض الأكساليك $(COOH)_2$-$2H_2O$ ، أكسالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$ أو كبريتات الحديدوز والأمونيوم $FeSO_4$ -$(NH_4)_2SO_4$.$6H_2O$ أو أكسيد الزرنيخوز AS_2O_3

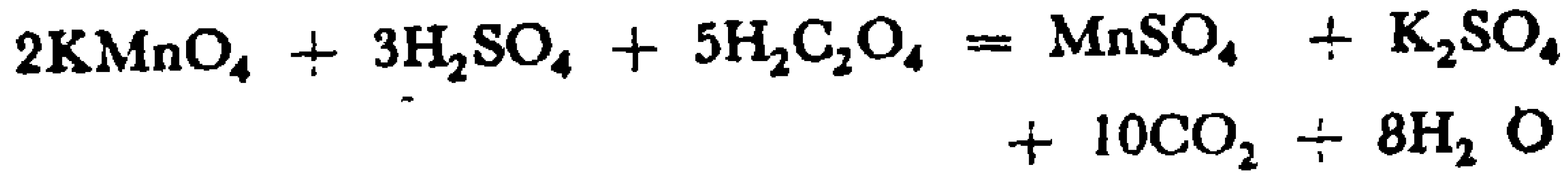
ولتحضير محلول 0.IN تقريباً من برمنجنات البوتاسيوم تؤخذ حوالى ١,٦ جم منه ، وتذاب فى الماء ، ويعدل المحلول $\frac{1}{2}$ لتر بالضبط ثم يرشح المحلول وتجرى عليه التجارب التالية :

التجربة التاسعة :

معايرة البرمنجنات مع حمض الأكساليك :

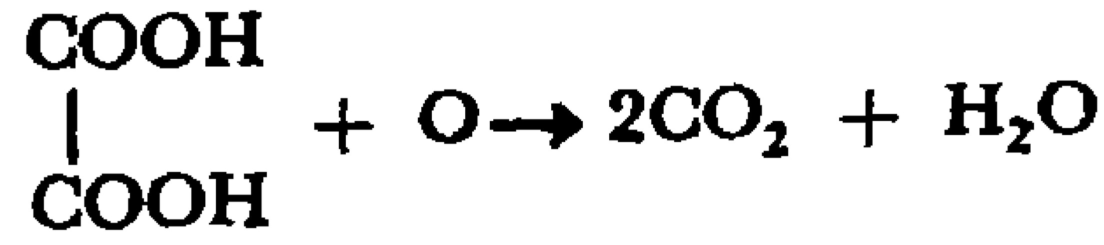
الأساس النظرى :

تؤكسد برمنجنات البوتاسيوم حمض الأكساليك فى وسط حمضى إلى ثانى أكسيد الكربون .



$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 = MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

ويكون التفاعل تامًّا عند درجة ٦٠ — ٩٠° م ، ويتضح من المعادلات التالية



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O \rightarrow 2CO_2 + H_2O$$

أى أن جزىء حمض الأكساليك يتفاعل مع ذرة من الأكسجين (١٦ جم) :

∴ الوزن المكافئ لحمض الأكساليك = وزنه الجزيئى / ٢

المواد اللازمة :

محلول 0,1N من حمض الأكساليك (ب) محلول برمنجنات البوتاسيوم مجهول العيارية (حـ) حمض كبريتيك مخفف .

خطوات العمل :

١ — انقل ١٠ مل من محلول حمض الأكساليك 0,1N إلى دورق مخروطى وأضف كمية مماثلة تقريباً من حمض الكبريتيك المخفف .

٢ — سخن المحلول إلى حوالى درجة ٦٠ — ٩٠° م ، وأضف البرمنجنات ببطء من السحاحة والمحلول ساخن حتى يبدأ ظهور اللون الوردى الفاتح .

وإذا تكون راسب بنى أثناء المعايرة ، فإن ذلك يرجع إلى إحدى العوامل التالية :

(أ) أن درجة الحرارة قد تكون أقل من ٦٠°م : ولذلك سخن دائماً حتى تظل درجة الحرارة = ٦٠° م .

(ب) أن إضافة البرمنجنات قد حدثت بسرعة .

(حـ) أن كمية حمض الكبريتيك غير كافية .

٣ — كرر التجربة ٣ مرات وخذ المتوسط .

الحساب :

تحتسب عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم :

حجم برمنجنات البوتاسيوم = V سم٣ .

الوزن المكافئ لحمض الأكساليك عند نقطة التعادل ≡ الوزن المكافئ للبرمنجنات .

∴ ٦٣ جم من الأكساليك ≡ جم من برمنجنات البوتاسيوم

١ مل من حمض الأكساليك ≡ $\frac{٣١,٦}{١٠٠٠}$ جم من برمنجنات البوتاسيوم

١٠ مل × عيارية حمض الأكساليك = ٠,٣١٦ × ١٠ × نفس العيارية = w جم برمنجنات البوتاسيوم .

قوة تركيز برمنجنات البوتاسيوم = $\frac{1000.\ w}{V}$ جم / لتر

= الوزن المكافئ × عيارية البرمنجنات « N »

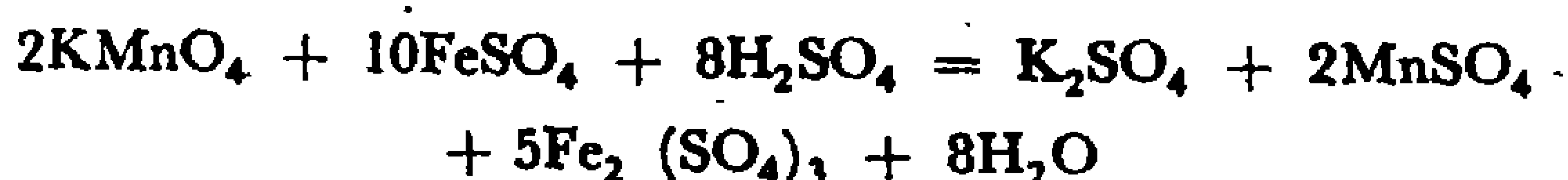
ومنها يمكن تعيين عيارية برمنجنات البوتاسيوم :

التجربة العاشرة :

معايرة البرمنجنات مع كبريتات الحديدوز والإمونيوم :

يمكن الحصول عليها نقية وهى تستخدم بدلا من كبريتات الحديدوز سهلة التأكسد وعديمة الثبات فى محاليلها) .

الأساس النظرى :



$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$



$$FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$$

التغير فى تكافؤ الحديد = ٣ ــ ٢ = ١

الوزن المكافئ لكبريتات الحديدوز والأمونيوم

= $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{التغير فى التكافؤ × عدد ذرات الحديد فى الجزىء}}$

= $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{١ × ١}$ = الوزن الجزيئى

المواد اللازمة :

(أ) محلول برمنجنات البوتاسيوم مجهولة العيارية .

(ب) محلول 0,1N كبريتات الحديدوز والأمونيوم :

(حـ) حمض الكبريتيك المخفف :

خطوات العمل :

١ ــ انقل ١٠ مل من محلول كبريتات الحديدوز والأمونيوم إلى كأس مخروطى .
٢ ــ أضف ١٠ مل من حمض الكبريتيك (دون استخدام الماصة) .
٣ ــ أضف برمنجنات البوتاسيوم من السحاحة حتى يبدأ ظهور اللون الوردى (لا يسخن المحلول فى هذه الحالة) .
٤ ــ كرر التجربة ٣ مرات وخذ المتوسط .

طريقة الحساب :

تحسب عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم مثل الطريقة السابقة :

١ مل محلول عيارى لكبريتات الحديدوز والأمونيوم $\equiv \frac{٣١,٦}{١٠٠٠}$ جم من برمنجنات البوتاسيوم .

التجربة الحادية عشر :

تحليل مخلوط من حمض الأكساليك وأكسالات الصوديوم :

إذا أعطيت محلول 0,1N من برمنجنات البوتاسيوم ، ومحلولا 0,1N من أيدروكسيد الصوديوم عين قوة كل من حمض الأكساليك وأكسالات الصوديوم فى مخلوط منهما .

الأساس النظرى :

تقدر كمية حمض الأكساليك باستخدام محلول أيدروكسيد الصوديوم (التجربة الثالثة) ثم تقدر كمية أيون الأكسالات بالمعايرة مع محلول برمنجنات البوتاسيوم .

المواد اللازمة :

(أ) محلول 0,1N برمنجنات البوتاسيوم (ب) محلول 0,1N من أيدروكسيد الصوديوم (حـ) محلول من خليط حمضى الأكساليك وأكسالات الصوديوم .
(ى) حمض الكبريتيك المخفف .

خطوات العمل :

١ ــ انقل ١٠ مل من المخلوط إلى كأس مخروطى ، خفف بالماء المقطر ثم أضف قطرتين من الفينولفثالين ، ثم عاير مع محلول هيدروكسيد الصوديوم .

احسب تركيز حمض الأكساليك بالجرامات فى اللتر .

٢ ـ انقل ١٠ مل أخرى من المخلوط إلى كأس مخروطى ، ثم أضف كمية مساوية من حمض الكبريتيك المخفف ، سخن حتى درجة ٦٠ ـ ٩٠°م ، ثم عاير بواسطة محلول برمنجنات البوتاسيوم ، حتى يبدأ ظهور اللون الوردى الفاتح . ثم احسب قوة اكسالات الصوديوم فى المخلوط :

طريقة الحساب :

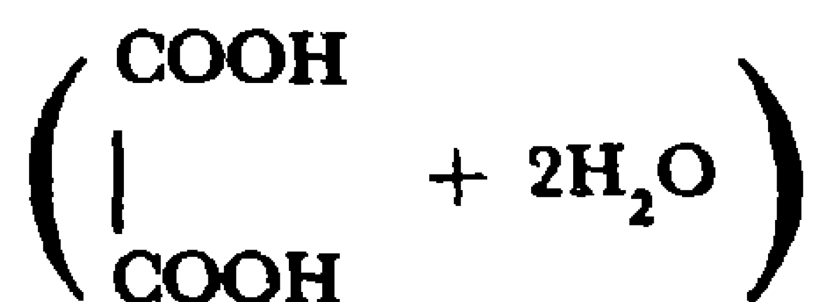
نفرض أن V_1 مل محلول 0,1N إيدروكسيد الصوديوم قد استخدم فى المعايرةالأولى ، وحيث أن عيارية البرمنجنات وأيدروكسيد الصوديوم واحدة :

∴ V_1 مل محلول 0,1N إيدروكسيد الصوديوم $\equiv$ V_1 ملمن محلولالبرمنجنات 0,1N :

نفرض أن V_2 مل من برمنجنات البوتاسيوم قد استخدم فى المعايرة الثانية ليتفاعل مع حمض الأكساليك واكسالات الصوديوم .

∴ حجم البرمنجنات المكافئ لأكسالات الصوديوم فقط هو $(V_2 - V_1)$.

∴ ١ مل من محلول N لأيدروكسيد الصوديوم $\equiv \frac{٦٣}{١٠٠٠}$ جم من حمض الأكساليك



$$\left(\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + 2H_2O\right)$$

١ مل من محلول N برمنجنات البوتاسيوم $\equiv \frac{٦٧}{١٠٠٠}$ جم من اكسالات الصوديوم .

ملحوظة :

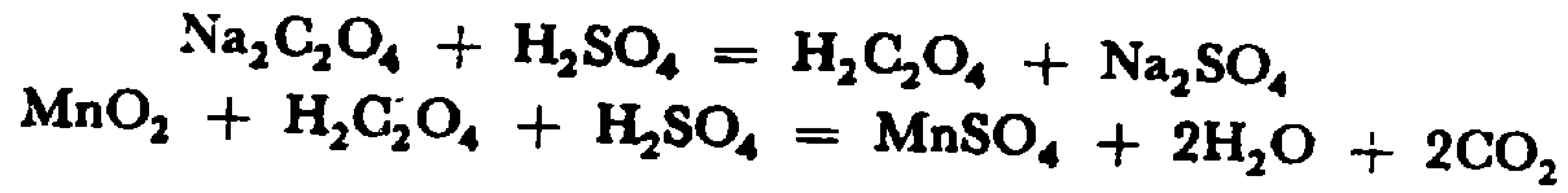
إذا كانت عيارية برمنجنات البوتاسيوم ، تختلف عن عيارية إيدروكسيد الصوديوم يجب حساب حجم الأيدروكسيد من العلاقة $(N_1V_1 = N_2V_2)$ الذى يؤخذ لو كانت العياريتين متساويتين .

التجربة الثانية عشر :

تحليل عينة من البيرولوزيت : (Pyrolozite)

الأساس النظرى :

تحتوى عينة البيرولوزيت على ثانى أكسيد المنجنيز ، والذى عند معاملته بكمية وافرة معلومة من محلول قياسى حمضى لمادة مختزلة مثل أكسالات الصوديوم ، فإنه يمكن معايرة الزيادة من هذه المادة الأخيرة باستخدام محلول قياسى لبرمنجنات البوتاسيوم ومعادلات التفاعل كما يلى :



$$Na_2C_2O_4 + H_2SO_4 = H_2C_2O_4 + Na_2SO_4$$
$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$$

المواد اللازمة :

١ ـ عينة من البيرولوزيت (١٠,٠ ـ٢٣,٠ جم) (٢) محلول O,1N لأكسالات الصوديوم (٣) محلول حمض كبريتيك 4N (٤) محلول O,1N من برمنجنات البوتاسيوم .

خطوات العمل :

١ ـ أزن بدقة حوالى ١,٠ ـ ٢,٠ جم من العينة وأنقلها تماماً إلى دورق مخروطى :

٢ ـ أضف بالضبط ٧٠ ـ ٨٠ مل من محلول قياسى لأكسالات الصوديوم بواسطة سحاحة :

٣ ـ أضف بعد ذلك حوالى ٣٠ مل من محلول حمض الكبريتيك 4N وضع على فوهة الدورق قمعاً صغيراً .

٤ ـ يغلى المحلول حتى يذوب كل الراسب ، وإذا لم يذب أضف بالضبط حوالى ٢٥ مل من محلول الأكسالات وسخنه ثانية .

٥ ـ عاير الزيادة من الأكسالات الموجودة بالمحلول الساخن مع برمنجنات البوتاسيوم .

٦ ـ كرر العملية ٤ مرات .

الحساب :

بفرض أن V هو الحجم الكلى الأكسالات المستخدم ، V_1 وهو حجم الأكسالات الذى تفاعل مع حجم من البرمنجنات قدره V_2 وكانت عيارية كل من الأكسالات والبرمنجنات هى N_1 ، N_2 على الترتيب ، فإنه من العلاقة .

$$N_1V_1 = N_2V_2$$
$$V_1$$

يمكن حساب حجم أكسالات الصوديوم «V_1» الذى تفاعل مع البرمنجنات $(V-V_1) =$ حجم الأكسالات الذى تفاعل مع العينة . ومنها .

$\frac{\text{مكافئ } MnO_2}{١٠٠٠}$ وهو وزن ثانى أكسيد المنجنيز الذى يتفاعل مع ١ مل عيارى من أكسالات الصوديوم .

$\frac{\text{مكافئ } MnO_2}{١٠٠٠} \times N_1 =$ وزن ثانى أكسيد المنجنيز الذى يتفاعل مع ١ مل عياريته N_1 من أكسلات الصوديوم .

$\frac{MnO_2 \text{ مكافئ}}{1000} \times N \times (V - V_1) =$ وزن ثانى أكسيد المنجنيز الذى تفاعل مع $(V - V_1)$ مل من أكسالات الصوديوم وهو نفسه ثانى أكسيد المنجنيز (w) الموجود فى العينة .

$$\therefore \text{نسبة ثانى أكسيد المنجنيز فى العينة} = \frac{w}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

التجربة الثالثة عشر :

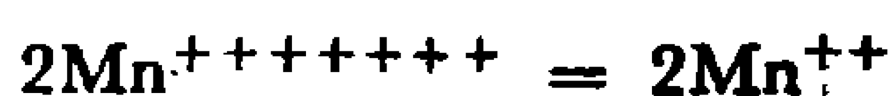
تقدير الحديد فى عينة من شب الحديد :

الأساس النظرى :

يوجد الحديد فى العينة على هيئة حديديك أو على هيئة مخلوط من الحديدوز والحديديك ، ولهذا يلزم اختزال الحديديك أولا إلى الحديدوز وذلك إما بواسطة الأيدروجين حديث التولد عند تفاعل الخارصين مع حمض الكبريتيك أو بواسطة كلوريد القصديروز $SnCl_2.2H_2O$ ، أو بواسطة H_2S أوحمض الكبريتوز.وباستخدام كلوريد القصديروز. فإن التفاعل يسرى بين الأيونات كما يلى :

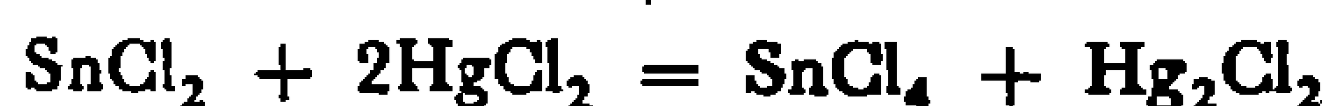


$$2Fe^{+++} + Sn^{++} = 2Fe^{++} + Sn^{+++}$$



$$2Mn^{+++++++} = 2Mn^{++}$$

فعند إضافة محلول كلوريد القصديروز فى حمض الأيدروكلوريك المركز قطرة قطرة يمكن اختزال الحديديك إلى حديدوز والذى يقدر حينئذ بمعايرة المحلول مع محلول قياسى من البرمنجنات ، ولتلافى تفاعل الزيادة من كلوريد القصديروز مع محلول البرمنجنات يمكن إضافة محلول مركز من كلوريد الزئبقيك الذى يتفاعل معه طبقاً للمعادلة :



$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

المواد اللازمة :

١ ــ عينة من الشب الحديدى ٢ ــ محلول O,1N من برمنجنات البوتاسيوم ٣ ــ حمض أيدروكلوريك المركز ٤ ــ محلول ٣٪ من كلوريد القصديروز وهو يحضر من إذابة ٣٠ جم من $SnCl_2.2H_2O$ فى ٢٥٠ مل من حمض الأيدروكلوريك المركز بالتسخين ثم يخفف المحلول بالماء المقطر حتى يصبح الحجم لتراً .

٤ ــ محلول ١٠٪ من كلوريد الزئبقيك وهو يحضر بإذابة المادة الصلبة فى الماء المغلى .

٥ — محلول زيمرمان — رينهارت Zimmermann-Reinhardt's Solution

وهو يحضر بإذابة ٥٠ جم من بللورات كبريتات المنجنيز فى ٢٥٠ مل من الماء ، ثم يضاف محلول بارد من ١٠٠ مل لحمض الكبريتيك المركز و ٣٠٠ مل من الماء ثم بعد ذلك يضاف ١٠٠ مل من حمض الفسفوريك .

وفائدة كبريتات المنجنيز أنها تقلل من جهد التأكسد للبرمنجنات أى تجعلها عامل مؤكسد ضعيف ، وبذلك يتفاعل فقط مع أيونات الحديدوز ولا يتفاعل مع حمض الأيدروكلوريك : أو بعبارة أخرى فإن أيون المنجنيز يعمل كعامل حافز لإسراع عملية اختزال أيون البرمنجنات ، وكعامل مساعد سلبى فى عملية أكسدة أيون الكلور .

ويتفاعل حمض الفسفوريك مع أيونات الحديديك الصفراء لتكوين أيونات متراكبة عديمة اللون ، وبذلك يساعد على اتجاه التفاعل إلى اليسار كما بالمعادلة $Fe^{+++} \rightleftharpoons Fe^{++}$ ، ويزيد القوة الاختزالية لأيون الحديدوز كما أنه يسهل عملية إدراك نقطة التكافؤ . وحمض الكبريتيك يحفظ تكافؤ كبريتات المنجنيز ثابتاً .

خطوات العمل :

١ — زن حوالى ٨ — ٩ جم من الشب الحديدى ثم أذبها فى كمية من الماء مع إضافة حوالى ١٠ — ١٥ مل من حمض الأيدروكلوريك المركز وسخن .

٢ — برد المحلول وانقله كله إلى دورق محدود السعة (٢٥٠ مل) وأكمل المحلول حتى العلامة .

٣ — انقل ١٠ مل من المحلول إلى دورق مخروطى ، سخن حتى الغليان ، ثم أضف أثناء ذلك محلول كلوريد القصديروز ٣ ٪ نقطة نقطة حتى يختفى اللون الأصفر أو البنى .

٤ — أضف بعد ذلك نقطتين فقط من محلول كلوريد القصديروز .

٥ — خفف بالماء ، ثم برد بسرعة تحت الصنبور ، وأضف عندئذ مع التقليب حوالى ٥ مل من محلول ١٠ ٪ كلوريد الزئبقيك ويلاحظ تكون راسب أبيض حريرى (وليس رمادياً) وإلا تعاد التجربة .

٦ — أضف ١٠ مل من محلول زيمرمان — رينهارت .

ويتكون عند نقطة التكافؤ لون قرمزى ناتج لمدة ١٥ ثانية ، يزول بعد مدة .

طريقة الحساب :



$$2KMnO_2 = 3Fe_2(SO_4)_3 \,.\, (NH_3)_4 \,.2H_2O$$

الوزن المكافئ للشب الحديدى = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٢}$

والوزن المكافئ للحديد = الوزن الذرى

إذا أعتبر أن N ، V هى حجم وعيارية محلول البرمنجنات ، N_1 ، V_1هى حجم وعيارية محلول الشب الحديدى ، فإنه من العلاقة :

$NV = N_1V_1$ يمكن تعيين N_1

كمية الحديد الموجودة فى لتر من المحلول = $N_1 \times$ وزنه المكافئ .

« « « فى $\frac{١}{٢}$ لتر من المحلول = $\frac{N_1 \times \text{الوزن المكافئ للحديد}}{٤}$ w ×

نسبة الحديد فى العينة = $\frac{w}{\text{وزن العينة}}$ × ١٠٠

التجربة الرابعة عشر :

تحليل فوق أكسيد الإيدروجين :

الأساس النظرى :

يتفاعل فوق أكسيد الأيدروجين مع برمنجنات البوتاسيوم طبقاً للمعادلة .



$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + SO_2$$

المواد اللازمة :

١ – محلول 0,1N من برمنجنات البوتاسيوم ٢ – محلول فوق أكسيد الأيدروجين .
٣ – حمض كبريتيك مخفف .

خطوات العمل :

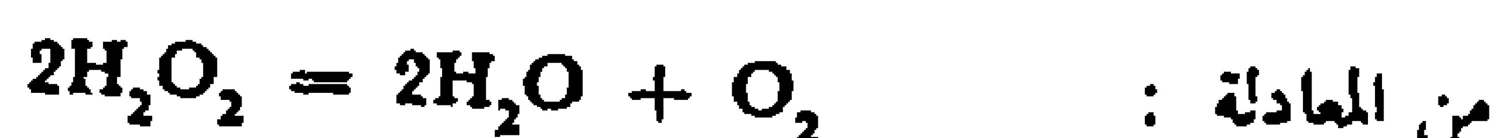
١ – انقل ١٠ مل من محلول فوق أكسيد الأيدروجين إلى دورق مخروطى ، وأضف كمية مساوية من حمض الكبريتيك المخفف .

٢ – أضف محلول برمنجنات البوتاسيوم 0,1N حتى يبدأ ظهور لون أحمر وردى .

٣ – أحسب قوة تركيز محلول فوق أكسيد الأيدروجين ، وكذلك قوة التركيز بالحجم .

الحساب :

من المعادلة : $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$



الوزن المكافئ لفوق أكسيد الأيدروجين = الوزن الجزيئي / ٢ = ٣٤٠ / ٢ = ١٧

١ مل من محلول N برمنجنات البوتاسيوم ≡ ٠٧١ , جم H_2O_2

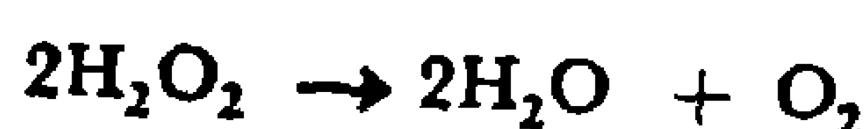
١ مل من محلول 0,1N » » ≡ ٠,٠٠١٧ جم H_2O_2

ومنها أحسب قوة التركيز بالوزن (x جم / لتر)

وقوة التركيز بالحجم هو حجم الأكسجين عند م . ض . د المنطلق من التحلل التام لواحد ملليلتر من محلول فوق أكسيد الأيدروجين .

ومن المعادلة :

$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$



٣٤,٠٢ × ٢ جرام ← ٢٢,٤ لتر فى م. ض . د

أى أن ٦٨,٠٤ جم من فوق أكسيد الأيدروجين تعطى عند التحلل التام ٢٢,٤ لتراً من غاز الأكسجين فى معدل الضغط ودرجة الحرارة .

فإذا كانت قوة تركيز محلول فوق أكسيد الأيدروجين هى x جم / لتر .

∴ س جم من فوق أكسيد الأيدروجين تعطى عند التحلل التام $\frac{x \cdot ٢٢,٤}{٦٨,٠٥}$ لتراً من الأكسجين عند م. ض . ى .

ولكن ١٠٠٠ مل من المحلول يحتوى على x جم من فوق أكسيد الأيدروجين .

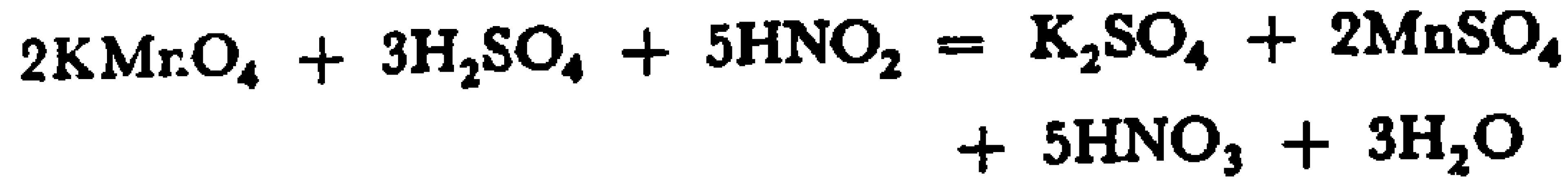
∴ ١ مل من المحلول يعطى $\frac{x\ ٢٢,٤}{٦٨,٠٥ \times ١٠٠٠}$ مل من الأكسجين فى م . ض. ى

التجربة الثامنة عشر :

تقدير النيتريتات :

الأساس النظرى :

يتفاعل النيتريت مع برمنجنات البوتاسيوم عند درجة ٤٠°م طبقاً للمعادلة .



$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5HNO_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$$

ولا تصلح طريقة إضافة البرمنجنات إلى محلول النيتريت بالطريقة العادية أى أنه عند إضافة محلول البرمنجنات من السحاحة إلى محلول النيتريت الحمضى فى الدورق المخروطى ، فإنه يفقد جزءاً من حمض النيتروز المتطاير ولا يدخل فى التفاعل مع البرمنجنات .

ولكن يمكن الحصول على نتائج دقيقة إذا أضيف محلول النيتريت من السحاحة إلى حجم معين من البرمنجنات المحمض بحمض الكبريتيك المخفف حتى يختفى لون البرمنجنات .

المواد اللازمة :

١ – محلول 0,1N لبرمنجنات البوتاسيوم .

٢ – محلول مجهول العيارية من نيتريت الصوديوم .

٣ – حمض الكبريتيك المخفف .

خطوات العمل :

١ – انقل ١٠ مل من محلول برمنجنات البوتاسيوم إلى دورق مخروطى سعته ٢٥٠ مل ثم أضف كمية مساوية من حمض الكبريتيك المخفف 3N ثم خفف بالماء حتى ١٥٠ مل (وسخن حتى درجة ٤٠°م) .

٢ – أضف محلول النيتريت من السحاحة ببطء حتى مجرد اختفاء لون البرمنجنات مع ملاحظة أن يكون طرف السحاحة قريباً من سطح البرمنجنات فى الدورق المخروطى .

٣ – كرر العملية ٣ مرات .

طريقة الحساب :

تحسب نسبة النيتريت فى العينة باستخدام العلاقة .

١ مل من محلول 0,1N لبرمنجنات البوتاسيوم ≡ ٠,٠٠٢٤ جم حمض النيتروز

≡ ٠,٠٠٤٥ من نيتريت الصوديوم

حيث الوزن المكافئ لنيتريت الصوديوم = الوزن الجزيئى / ٢

١ جم من برمنجنات البوتاسيوم ≡ ٠,٠٣٤٥ جم نيتريت صوديوم .

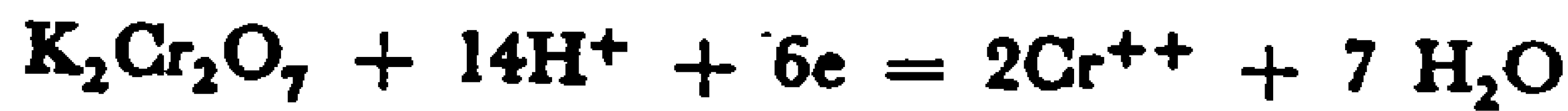
ثانياً : التأكسد باستخدام بيكرومات البوتاسيوم

يوضح الجدول التالى بعض مميزات بيكرومات البوتاسيوم فى عمليات الأكسدة والاختزال ومقارنة بينها وبين برمنجنات البوتاسيوم :

برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$	بيكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$
١ ــ عامل مؤكسد قوى	١ ــ ليست فى قوة البرمنجنات .
٢ ــ لايمكن الحصول عليها فى صورة نقية ، كما أن محاليلها غير ثابتة ، ولذلك لا يمكن تحضير محاليل قياسية أولية منها . Primary Standard Solutions	٢ ــ يمكن الحصول عليها فى صورة نقية ، كما أن محاليلها ثابتة دائماً ولذلك تصلح لتحضير محاليل قياسية أولية منها .
٣ ــ تؤكسد حمض الإيدروكلوريك معطية غاز الكلور ، وهو عامل مؤكسد ، ولذلك لايمكن استخدامها مع حمض الإيدروكلوريك ولكن تستخدم مع حمض الكبريتيك فقط .	٣ ــ يمكن استخدامها بأمان ، فى وجود حمض الأيدروكلوريك دون أن يتأكسد بشرط أن يكون الحمض بارداً ولا يزيد تركيزه عن ١ ــ ٢ عيارى .
٤ ــ الوزن المكافئ = $\frac{1}{5}$ الوزن الجزيئى .	٤ ــ الوزن المكافئ = $\frac{1}{6}$ الوزن الجزيئى .

الوزن المكافئ لبيكرومات البوتاسيوم :

١ ــ يمكن استنتاج الوزن المكافئ لبيكرومات البوتاسيوم فى الوسط الحمضى من المعادلة التالية :



$$K_2Cr_2O_7 + 14H^+ + 6e = 2Cr^{++} + 7\ H_2O$$



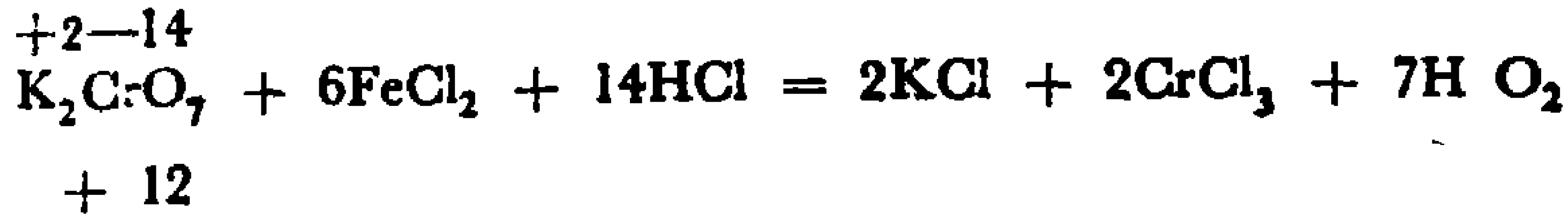
$$K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

٣ × ١٦ = ٤٨ جم أكسجين   جزئ واحد

ومنه ينتج أن الوزن المكافئ = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٦}$

٢ ــ كذلك يمكن تعيين الوزن المكافئ من العلاقة التالية :

الوزن المكافىء = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{التغير فى التكافؤ قبل وبعد التفاعل × عدد الذرات المؤكسدة أو المختزلة}}$



$$\overset{+2-14}{K_2Cr_2O_7} + 6FeCl_2 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O$$
$$+12$$

التغير فى التكافؤ = ٦ ـــ ٣ = ٣

∴ الوزن المكافئ = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٢ \times ٣}$ = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٦}$

تعين نقطة التكافؤ

شرحت من قبل انظر ص ٢٦١

تحضير محلول 0.1N تقريباً من بيكرومات البوتاسيوم :

١ ـــ زن حوالى ١,٢ ـــ ١,٣ جم من مسحوق بيكرومات البوتاسيوم .

٢ ـــ يذاب فى قليل من الماء البارد ، مع التسخين إن لزم الأمر .

٣ ـــ إنقل المحلول كلية إلى دورق محدود السعة (٢٥٠ مل) ثم خفف حتى العلامة .

٤ ـــ احسب عيارية المحلول كما يلى :

الوزن المكافئ لبيكرومات البوتاسيوم = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٦}$ = S

الوزن للمذاب فى $\frac{1}{4}$ لتر لصبح عياريته 0.1N = $\frac{S}{٤٠}$ = S_1 جم

الوزن المأخوذ فعلا فى $\frac{1}{4}$ لتر = S_2 جم

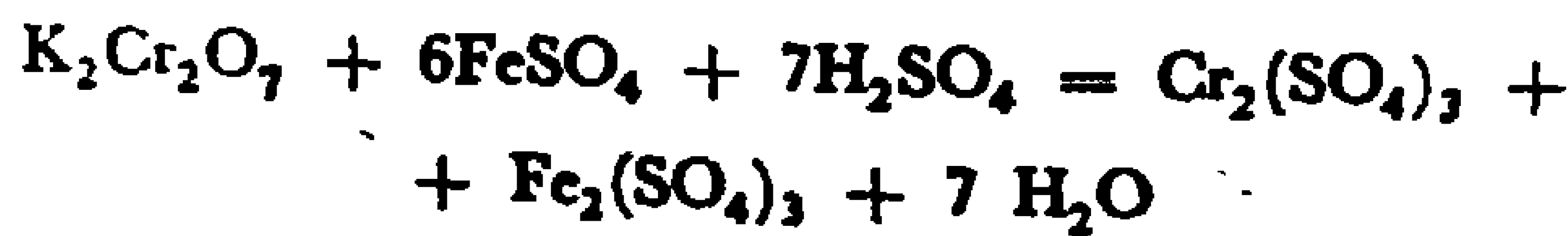
عيارية المحلول = $\frac{S_2}{S_1} \times 0,1$

التجربة السادسة عشر :

تقدير أملاح الحديدوز : Determination of ferrous iron

الأساس النظرى :

تعين تركيز الحديدوز فى محلول كبريتات الحديدوز :



$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 +$$
$$+ Fe_2(SO_4)_3 + 7\ H_2O$$

الوزن المكافئ لكبريتات الحديدوز = الوزن الجزيئى ، حيث التغير فى التكافؤ قبل التفاعل وبعده = ١

المواد اللازمة :

(أ) محلول 0.1N من بيكرومات البوتاسيوم :

(ب) محلول كبريتات الحديدوز . (حـ) حمض الكبريتيك المخفف :

(د) محلول حديدى سيانور البوتاسيوم : (هـ) دليل ثنائى فينيل أمين :

(و) حمض الفسفوريك .

خطوات العمل :

(ا) باستخدام طريقة الدليل الخارجى :

١ ـ املأ السحاحة بمحلول بيكرومات البوتاسيوم :

٢ ـ انقل ١٠ مل من محلول كبريتات الحديدوز إلى كأس مخروطى بواسطة الماصة : ثم أضف كمية مساوية تقريباً من حمض الكبريتيك وعاير باستخدام بيكرومات البوتاسيوم .

٣ ـ انقل بين لحظة وأخرى نقطة من المحلول بواسطة قضيب زجاجى ، وضعها على قطعة من الورق الأبيض ، بجوار قطرة من محلول حديدى سيانور البوتاسيوم . المحضر حديثاً ، واجعل القطرتين تتلامسان يتكون أولا لون أزرق قاتم .

٤ ـ ثم باستمرار إضافة بيكرومات البوتاسيوم يتكون بدلا من اللون الأزرق لون أخضر مائل للزرقة ، ثم لون أخضر ضعيف ونقطة التكافؤ هى النقطة التى يلاحظ عندها اختلاف فى اللون عند تلامس القطرتين على قطعة الورق . (ويلاحظ أن هذه التجربة ابتدائية غير دقيقة) .

٥ ـ تتكرر التجربة ٣ مرات أخرى ، وذلك بإضافة البيكرومات ببطء دون الكشف بالدليل حتى نصل إلى ما قبل الحجم المعين بالتجربة السابقة بحوالى نصف ملليتر ، ثم يضاف البيكرومات قطرة قطرة ، ونختبر بالدليل بعد كل قطرة ودون النتائج فى جدول .

طريقة الحساب :

تحسب قوة تركيز وعيارية الحديد فى كبريتات الحديدوز كما يلى :

١٠٠٠ مل N من بيكرومات البوتاسيوم = ٥٥,٨ جم حديد

١ مل 0,1N من بيكرومات البوتاسيوم = $\frac{٥٥,٨}{١٠٠٠} \times \frac{١}{١٠}$ = ٠,٠٠٥٥٨ جم حديد

(ب) طريقة الدليل الداخلى :

١ ـ انقل ١٠ مل من محلول كبريتات الحديدوز إلى الكأس المخروطى ؛

٢ ـ أضف كمية مساوية من حمض الكبريتيك المخفف ، حوالى ٥ مل من حمض الفسفوريك ، ١ مل من دليل ثنائى فينيل أمين .

٣ ـ عاير بواسطة البيكرومات ، يتكون أولا لون أخضر ، ويقتم اللون إلى أخضر مائل للزرقة قبل نقطة التكافؤ بقليل ، وعند نقطة التكافؤ يظهر لون أزرق بنفسجى زاه لا يتغير بالرج ، أو بإضافة كميات أخرى من البيكرومات .

٤ ـ احسب قوة وتركيز وعيارية الحديد فى كبريتات الحديدوز كما سبق :

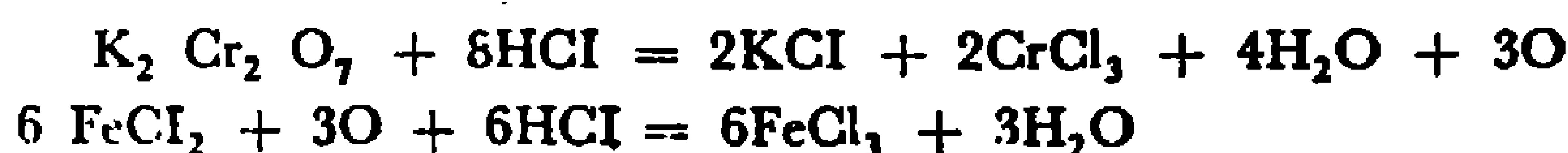
التجربة السابعة عشر :

تحليل مخلوط من الحديدوز والحديديك :

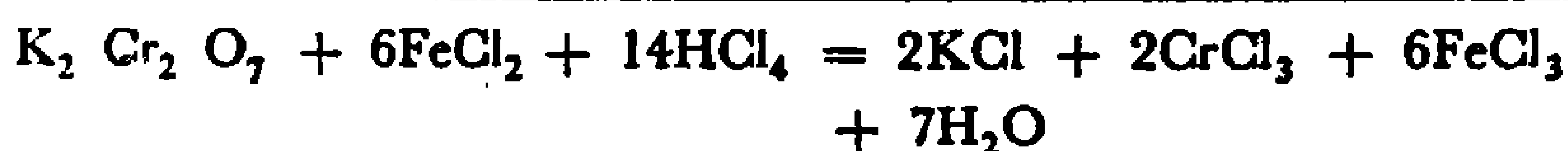
Estimation of a Mixture of Ferrous and Ferric Iron in solution

الأساس النظرى :

يختبر الحديد الموجود على هيئة حديدوز بالمعايرة المباشرة مع محلول قياسى لبيكرومات البوتاسيوم . أما الحديد كله فيمكن اختباره بعد اختزال الحديديك إلى الحديدوز ثم بعد ذلك يعاير المحلول باستخدام البيكرومات . ويستخدم للاختزال كلوريد القصديروز حيث أن المخلوط مذاب دائماً فى حمض الإيدروكلوريك .



$$K_2\,Cr_2\,O_7 + 8HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 4H_2O + 3O$$
$$6\,FeCl_2 + 3O + 6HCl = 6FeCl_3 + 3H_2O$$



$$K_2\,Cr_2\,O_7 + 6FeCl_2 + 14HCl_4 = 2KCl + 2CrCl_3 + 6FeCl_3 + 7H_2O$$

المواد اللازمة :

(أ) مخلوط من كلوريد الحديدوز وكلوريد الحديديك فى حمض الإيدروكلوريك .

(ب) حمض الفسفوريك (١ : ١)   (ح) دليل ثنائى فينيل الأمين ؛

(ى) محلول كلوريد القصديروز (٣ ٪) .

(هـ) محلول ١٠ ٪ لكلوريد الزئبقيك .

(و) حمض الكبريتيك المركز .

خطوات العمل :

(ا) تقدير الحديدوز :

١ – اسحب حوالى ١٠ مل من المخلوط إلى كأس مخروطى باستخدام الماصة ثم أضف من حمض الفسفوريك (١ : ١) ، ثم ٣ قطرات من دليل ثنائى الفينيل الأمين .

٢ – عاير باستخدام البيكرومات حتى ظهور أزرق بنفسجى زاه .

(ب) اختزل الحديديك وتقدير الحديدوز :

٣ – خذ ١٠ مل أخرى من المخلوط ، فى دورق نظيف وسخن حتى الغليان ثم أضف من محلول ٣ ٪ لكلوريد القصديروز $SnCl_2 .2HCl$ ، أثناء الغليان ، نقطة نقطة حتى بدء ظهور لون بنى أو أصفر .

٤ – بعد ذلك أضف نقطة أو نقطتين من محلول كلوريد القصديروز ، ثم برد بسرعة ، وخفف المحلول بالماء ، وبعد ذلك أضف بسرعة مع التقليب حوالى ٥ مل من محلول كلوريد الزئبقيك (١٠ ٪) .

يلاحظ تكون راسب أبيض زجاجى (وفى حالة تكون راسب رمادى أعد العملية كلها) .

٥ – أضف حوالى ٣ مل من حمض الفسفوريك (١ : ١) ، ثم حوالى ٥ مل من حمض الكبريتيك المركز ، ثم ٣ قطرات من دليل ثنائى فينيل الأمين .

٦ – عاير بعد ذلك باستخدام البيكرومات حتى ظهور لون أزرق بنفسجى زاه ودون النتائج فى جدول :

طريقة الحساب :

الوزن الذرى للحديد (Fe^{+++} أو Fe^{++}) = w

(ا) تقدير الحديدوز : Fe^{++}

من العلاقة $NV = N_1V_1$ يمكن حساب N_1 .

∴ قوة الحديدوز = $S_2 = w \times N_1$ جم / لتر

(ب) تقدير الحديديك : Fe^{+++}

من العلاقة $NV = N_1V_1$

حيث V = حجم محلول البيكرومات المستخدم كله مطروحاً منه الحجم الذى استخدم فى تقدير الحديدوز ، ويمكن حساب N_1 .

∴ قوة الحديديك = $S_2 = w \times N_1$ جم / لتر .

ثالثاً : عمليات التأكسد والاختزال بواسطة اليود

Iodimetry and Iodometry

تقسم عمليات الأكسدة باليود إلى قسمين :

(أ) طريقة مباشرة Iodimetry وتشتمل عمليات المعايرة المستخدم فيها محلول معلوم القوة من اليود ، ومن أمثلة ذلك :



$$2Na_2S_2O_4 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_5 + 2NaI$$

(ب) طريقة غير مباشرة Iodometry ، وتشمل عمليات المعايرة التى ينفرد فيها اليود نتيجة لتفاعل كيميائى :



$$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow Cu_2I_2 + I_2 + 2K_2SO_4$$

ويعاير اليود المنفرد بواسطة محلول قياسى من ثيوكبريتات الصوديوم .

ولا يمكن تحضير محلول قياسى أولى من اليود ، لأنه سهل التطاير ، ولذلك فإن محلوله فى الماء يغير تركيزه باستمرار .

وفى عمليات التأكسد المباشر يذاب اليود فى يوديد البوتاسيوم ،وكلما زاد تركيز يوديد البوتاسيوم ، كلما ازدادت قابلية ذوبان اليود ، وذلك لتكوين ثالث يوديد البوتاسيوم .



$$KI + I_2 \rightleftarrows KI_3$$

ويتفاعل ثالث يوديد البوتاسيوم . بنفس الطريقة تماماً مثل محلول اليود ، فالضغط البخارى لمحلول ثالث يوديد البوتاسيوم ، أقل بكثير من الضغط البخارى لمحلول اليود فى الماء النقى ، ولذلك يقل تطاير اليود فى محلول ثالث يوديد البوتاسيوم . ويعاير محلول اليود هذا مع ثيوكبريتات الصوديوم أو أكسيد الزرنيخوز .

تعيين نقطة التكافؤ :

يمكن أن يعمل اليود كدليل ذاتى ، لأنه عند الاختزال يختفى لون اليود البنى ، وتتكون أيونات اليوديد عديمة اللون .



$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

ومن الجدير بالذكر أن تحول اللون من البنى إلى عديم اللون غير كاف لاكتشاف نقطة التكافؤ ، ولذلك يستخدم محلول النشا كدليل ، ففى وجود آثار بسيطة من اليود يتلون النشا باللون الأزرق الزاهى ، ويستخدم النشا بإحدى طريقتين :

١ – يضاف محلول الثيوكبريتات إلى محلول اليود ، حتى يصبح اللون أصفر باهتاً ، عندئذ يكون معظم اليود قد تحول إلى أيونات اليوديد ، وعند إضافة محلول النشا يتلون المحلول باللون الأزرق ، يستمر فى إضافة الثيوكبريتات حتى يزول اللون الأزرق .

٢ – تشمل الطريقة الثانية إضافة محلول اليود إلى الثيوكبريتات المضاف إليها حوالى١ مل من النشا ، حتى ظهور اللون الأزرق .

وثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ المعروفة بملح والهيبو ، مادة متزهرة ، يصعب العثور عليها بحالة نقية ، وغالباً ما تتحلل ويترسب منها الكبريت .

وفى العادة تستخدم يودات البوتاسيوم KIO_3 كمعيار أولى لمعايرة محاليل الثيوكبريتات ، وذلك بأن يضاف يوديد البوتاسيوم إلى حجم معين من KIO_3 ثم يعاير اليود المنطلق بمحلول الثيوكبريتات ، ومن الممكن كذلك استخدام محاليل قياسية من برمنجنات البوتاسيوم ، أو بيكرومات البوتاسيوم ، بدلا من يودات البوتاسيوم . .

تحضير محلول النشا :

يسخن قليل من النشا مع قليل من الماء البارد ، فتتكون عجينة يضاف إليها ٢٥ مل من الماء المقطر المغلى ، يغلى المزيج حتى يحصل على محلول رائق ، نستخدم منه حوالى ١ مل لكل معايرة ، ويلاحظ أن هذا المحلول يتلف بسرعة ، ولذلك يفضل تحضيره دائماً – ويستعمل لمدة ١٠ أيام ، ويراعى ما يلى عند المعايرة باستخدام اليود .

١ – لا تسخن المحاليل فى أوان مفتوحة حيث أن اليود سريع التطاير .

٢ – تزداد قدرة HI على التأكسد فى الجو كلما تعرض لضوء الشمس أو لتركيز حمض قوى .



$$2HI + O \rightarrow H_2O + I_2$$

ولذلك تجرى عمليات المعايرة باليود فى الضوء الخافت ، وفى تركيز حمض غير قوى .

٣ – لا يستعمل محاليل اليود فى وسط قلوى ، حيث يتكون الهيبويوديت Hypoiodite ، وهو عامل مؤكسد قوى ، يفوق فى قوته المؤكسدة اليود نفسه ويحول الثيوكبريتات إلى كبريت :



$$NaOH + I_2 \rightarrow NaIO + HI$$

٤ – لابد من إضافة النشا قرب نقطة التكافؤ فقط ، لأن لون اليود الشاحب يكون خير دليل على قرب حلول هذه النقطة ، بينما لو أضفنا محلول اليود أولا ، فإن بعضه يبقى فى حالة امتصاص Adsorption مع النشا حتى عند نقطة التكافؤ .

٥ ــ تحفظ محاليل اليود القياسية فى زجاجات ملونة ومحكمة السد ، وتستخدم مع محاليل اليود سحاحات ذات صنابر زجاجية ، وذلك لأن اليود يؤثر فى المطاط .

تحضير محلول O.1N تقريباً من يودات البوتاسيوم (KIO_3)

خطوات العمل :

١ ــ زن بالضبط حوالى (٠,٨ ــ ١ جم) من يودات البوتاسيوم ، ثم أذبه فى كأس صغير به كمية من الماء المقطر ، وانقله بعد ذلك إلى دورق محدود السعة حجمه ٢٥٠ مل .

٢ ــ احسب عيارية المحلول كما يلى :

الوزن المكافئ ليودات البوتاسيوم = $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{٦}$ = S

الوزن الذى يجب إذابته فى $\frac{1}{4}$ لتر ليصبح المحلول 0.1N = $\frac{S}{٤٠}$

الوزن المذاب فعلا فى $\frac{1}{4}$ لتر = S_1 جم

عيارية المحلول = $\frac{S_2}{S_1} \times 0,1$ = S_2 جم

تحضير محلول 0,1N تقريباً من ثيوكبريتات الصوديوم :

خطوات العمل :

١ ــ زن بالتقريب حوالى ١٢,٥ جم من ثيوكبريتات الصوديوم ، ثم أذبها فى كأس صغير به ماء مقطر ، أضف نقطة من الكلوروفورم أو بيكربونات الصوديوم .

٢ ــ انقل المحلول كلية إلى دورق محدود السعة حجمه ٥٠٠ مل وأكمل بالماء المقطر حتى العلامة .

٣ ــ عاير المحلول باستخدام :

(أ) محلول بيكرومات البوتاسيوم (ب) يودات البوتاسيوم .

التجربة الثامنة عشرة :

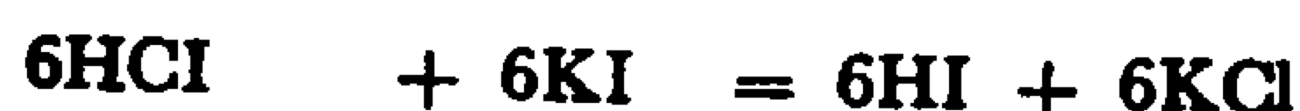
معايرة ثيوكبريتات الصوديوم باستخدام محلول قياسى من بيكرومات البوتاسيوم :

الأساس النظرى :

تتفاعل بيكرومات البوتاسيوم مع يوديد البوتاسيوم فى وسط حمضى ، وينطلق اليود الذى يعاير بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم :



$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 2KCl + CrCl_3 + 4H_2O + 3O$$



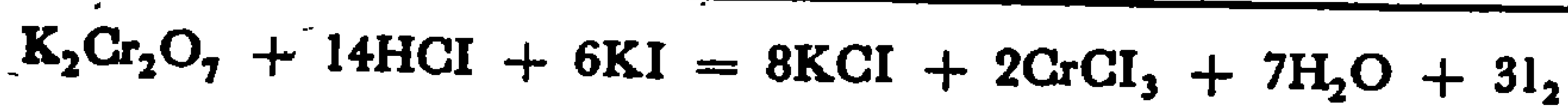
$$6HCl + 6KI = 6HI + 6KCl$$



$$2HCl + O = H_2O + I_2$$



$$6HI + 3O = 3H_2O + 3I_2$$



$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KI = 8KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3I_2$$



$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

خطوات العمل :

١ – انقل حوالى ١٠٠ مل من الماء فى دورق مخروطى .

٢ – أضف حوالى ١ جم من يوديد البوتاسيوم ثم ١ جم من بيكربونات الصوديوم (لمعادلة الزيادة فى HCl) .

٣ – رج المحلول جيداً ، حتى يذوب الملح ، ثم أضف بالضبط ١٠ مل من محلول البيكرومات القياسى :

٤ – أضف بعد ذلك وببطء ٣ مل من حمض الأيدروكلوريك المركز مع التقليب المستمر .

٥ – رج المخلوط جيداً ثم عاير اليود المنطلق باستخدام محلول الثيوكبريتات .

٦ – عندما يكتسب المحلول لوناً أخضر مصفر ، أضف حوالى ١ مل من محلول النشا .

٧ – استمر فى إضافة محلول الثيوكبريتات نقطة نقطة حتى بدء تحول اللون من الأزرق المخضر إلى الأخضر الفاتح .

التجربة التاسعة عشر :

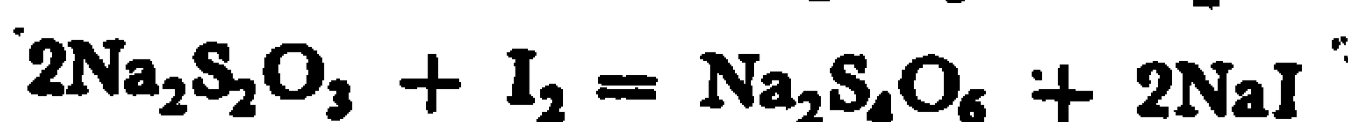
معايرة محلول ثيو كبريتات الصوديوم باستخدام محلول قياسى من يودات البوتاسيوم :

الأساس النظرى :

يتفاعل يودات البوتاسيوم مع يوديد البوتاسيوم فى وسط حمضى وينطلق اليود :



$$KIO_3 + 3H_2SO_4 + 5KI = 3K_2SO_3 + 3I_2 + 3H_2O$$



$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

خطوات العمل :

١ – انقل ١٠ مل من محلول يودات البوتاسيوم إلى دورق مخروطى .

٢ – أضف ١ جم من يوديد البوتاسيوم ، ثم ٢ مل من حمض الكبريتيك المخفف .

٣ – خفف المحلول بالماء المقطر وعاير اليود المنطلق باستخدام محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يصبح المحلول أصفر باهت .

٤ – أضف ١ مل من محلول النشا ، ثم استمر فى المعايرة حتى يتغير اللون من الأزرق إلى عديم اللون .

طريقة الحساب :

احسب العيارية فى كل حالة كما يلى :

الوزن المكافئ لثيوكبريتات الصوديوم $Na_3S_2O_3 . 5H_2O$ = الوزن الجزيئى

ومن العلاقة $NV = N_1V_1$ يمكن حساب N_1

تحضير محلول O.1N تقريباً من اليود :

١ – زن تقريباً حوالى ٥ جم من يوديد البوتاسيوم ، ثم ٣,٥ جم من اليود .

٢ – اخلط المادتين فى كأس صغير ، ثم أضف ١٠ مل من الماء المقطر ، قلب المخلوط جيداً ، حتى يذوب اليود على البارد .

٣ – خفف بالماء ، ثم انقل المخلوط إلى دورق سعته ٢٥٠ مل ، وأكمل بالماء المقطر حتى العلامة .

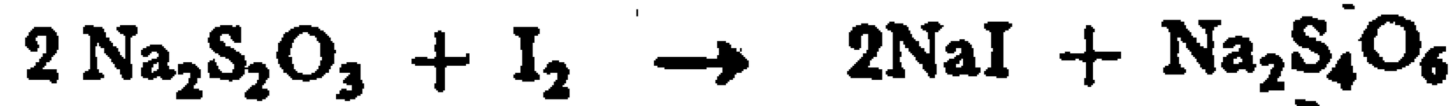
عاير باستخدام محلول ثيوكبريتات الصوديوم .

التجربة العشرون :

معايرة محلول اليود بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم :

الأساس النظرى :

يجرى التفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم واليود طبقاً للمعادلة التالية :



$$2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

2 moles of $Na_2S_2O_3$ $\equiv$ one mole of I_2

one mole of $Na_2S_2O_3$ $\equiv$ one atom of I_2

Equivalent weight of I_2 $\equiv$ the atomic weight

Equivalent weight of $Na_2S_2O_3$ $\equiv$ The molecular weight

خطوات العمل :

١ – املأ السحاحة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم

٢ – انقل بالماصة ١٠ مل من محلول اليود إلى دورق مخروطى ، وأضف إليها حوالى ١٠ مل من الماء المقطر :

٣ – أضف ثيوكبريتات الصوديوم ، حتى يصير اللون أصفر باهت ، ثم أضف إليها ١ مل من النشا .

٤ – أكمل المعايرة بالاستمرار فى إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم ، حتى يختفى اللون الأزرق :

٥ – كرر التجربة مرتين .

٦ – احسب عيارية وقوة تركيز محلول اليود .

طريقة الحساب :

١٠٠٠ مل N من محلول ثيوكبريتات الصوديوم $\equiv$ الوزن المكافئ لليود .

١٠٠٠ مل N من محلول ثيوكبريتات الصوديوم $\equiv$ ١٢٧ جم من اليود .

١ مل 0,IN من محلول ثيوكبريتات الصوديوم $\equiv$ ٠,٠١٢٧ جم من اليود

طريقة أخرى :

١ – انقل بالماصة ١٠ مل من محلول الثيوكبريتات إلى دورق مخروطى ، وأضف إليها ١ مل من محلول النشا .

٢ – عاير بواسطة محلول اليود ، حتى يظهر لون أصفر باهت .

الوزن المكافئ لليود = وزنه الذرى .

من العلاقة $NV = N_1V_1$ يمكن حساب N_1 :

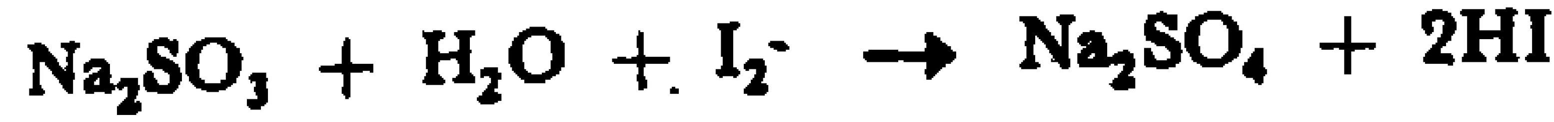
قوة تركيز محلول اليود جم / لتر = N_1 × وزنه المكافئ .

التجربة الواحد والعشرون :

تقدير الكبريتيتات Estimation of Sulphites

الأساس النظرى :

يتفاعل الكبريتيت واليود تبعاً للمعادلة :



$$Na_2SO_3 + H_2O + I_2 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HI$$

One mole of Sulphite ≡ One mole of Iodine

One mole of Sulphite ≡ 2 atoms of Iodine

Equivalent weight of Sulphite ≡ 1/2 molecular weight

تتلخص هذه التجربة فى معاملة محلول الكبريتيت بوفرة معلومة من محلول اليود القياسى ثم معايرة الزيادة من محلول اليود بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم معلوم القوة .

خطوات العمل :

١ — انقل بالماصة ١٠ مل من محلول الكبريتيت إلى كأس مخروطى ، ثم أضف ٢٠ مل من محلول اليود معلوم القوة . أضف ٥ مل من حمض الأيدروكلوريك المخفف وحوالى ٥٠ مل من الماء (يجب أن يكون المحلول مخففاً جداً للتقليل من تبخر ثانى أكسيد الكبريت) .

٢ — عاير الزيادة من محلول اليود بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم مستخدماً النشا كدليل .

٣ — كرر التجربة مرة أخرى ، واحسب قوة تركيز وعيارية محلول الكبريتيت .

طريقة الحساب :

نفرض أن حجم محلول الثيوكبريتات الذى يكافئ الزيادة فى اليود = V_1 مل

∴ V_1 مل من محلول 0,1N ثيوكبريتات الصوديوم ≡ V_1 مل من محلول اليود 0,1N، وفى حالة عدم تساوى العياريتين يحسب حجم اليود الذى يكافئ حجم الثيوكبريتات V_1 المستخدمة :

حجم اليود الذى يكافئ ١٠ مل من الكبريتيت = (٢٠ — V_1) مل

١٠٠٠ مل N من اليود ≡ ٠,٠٦٣ جم من كبريت الصوديوم (اللامائى)

∴ ١ مل 0,1N من اليود ≡ ٠,٠٠٦٣ جم من كبريتيت الصوديوم .

∴ (٢٠ — V_1) مل من محلول اليود = ٠,٠٠٦٣ × (٢٠ — V_1) جم من كبريتيت الصوديوم .

التجربة الثانية والعشرون :

تقدير الرصاص Determination of Iead

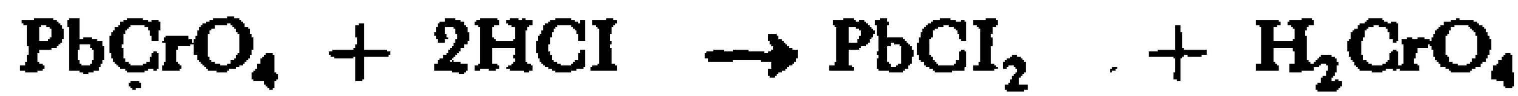
الأساس النظرى :

يرسب الرصاص على هيئة كرومات الرصاص بواسطة إضافة كرومات أو بيكرومات البوتاسيوم ،

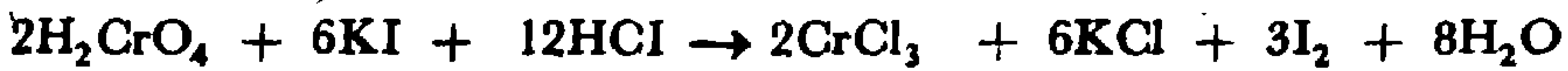
إلى محلول الرصاص ، فى وجود محلول منظم من حمض الخليك ، وخلات الصوديوم أو الأمونيوم ، يغسل الراسب بالماء ويذاب فى حمض الأيدروكلوريك المخفف ، ويعامل بمحلول يوديد البوتاسيوم ، ثم يعاير اليود المنفرد بواسطة محلول معلوم القوة من ثيوكبريتات الصوديوم .



$$Pb(Ac)_2 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4 + 2KAc$$



$$PbCrO_4 + 2HCl \rightarrow PbCl_2 + H_2CrO_4$$



$$2H_2CrO_4 + 6KI + 12HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 6KCl + 3I_2 + 8H_2O$$



$$\therefore Pb = 3I$$

الوزن المكافئ للرصاص = الوزن الذرى / ٣ = ٢٠٧ / ٣ = ٦٩,٠

يمكن تقدير الرصاص بطريقة أخرى ، وفيها يضاف زيادة معلومة من محلول بيكرومات البوتاسيوم ، ويرشح الراسب المتكون ، تقدر الزيادة من البيكرومات بإضافة يوديد البوتاسيوم ، ويعاير اليود المنفرد بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم معلوم القوة .

المواد اللازمة :

(أ) محلول معلوم القوة من ثيوكبريتات الصوديوم (ب) حمض الأيدروكلوريك المخفف (١ : ١) (ح) محلول بيكرومات البوتاسيوم (ى) محلول يوديد البوتاسيوم (١٠ ٪) .

خطوات العمل :

١ — انقل بواسطة الماصة ١٠ مل من محلول خلات الرصاص إلى كأس مخروطى . خفف بحوالى ٨٠ مل من الماء، سخن للغليان، ثم أضف ٥ مل من محلول بيكرومات البوتاسيوم الساخن، ونقطتين من حمض الخليك ، أغلى بلطف مدة ٥ دقائق :

٢ — رشح الراسب (كرومات الرصاص) واغسل بالماء البارد . .

٣ — انقل الراسب كميًّا إلى كأس مخروطى . أذبه فى حمض الأيدروكلوريك المخفف (١ : ١) ثم أضف ١٠ مل من يوديد البوتاسيوم (١٠ ٪) .

٤ — عاير اليود المنفرد بواسطة محلول $\frac{N}{10}$ من ثيوكبريتات الصوديوم، حتى يصير اللون أصفر باهت . أضف ٢ مل من محلول النشا ، واستمر فى إضافة الثيوكبريتات حتى يصير لون المحلول أخضر رائق . وتكون نقطة التكافؤ أكثر وضوحاً بالتخفيف بالماء .

٥ — احسب قوة تركيز الرصاص فى المحلول .

طريقة الحساب :

١ مل 0,1N من ثيوكبريتات الصوديوم ≡ ١ مل 0,1N من اليود ≡ ٠,٠٠٦٩ جم من اليود .

التجربة الثالثة والعشرون :

تقدير النحاس فى كبريتات النحاس ($Cu\ SO_4 . 5H_2O$)

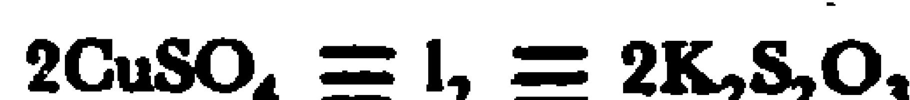
الأساس النظرى :

تتفاعل كبريتات النحاس مع يوديد البوتاسيوم حسب المعادلة :



$$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow Cu_2I_2 + I_2 + K_2SO_4$$

ويتضح من هذه المعادلة أن :



$$2CuSO_4 \equiv I_2 \equiv 2K_2S_2O_3$$

مكافئ كبريتات النحاس = الوزن الجزيئى .

مكافئ النحاس = الوزن الذرى = ٦٣,٢

خطوات العمل :

١ — انقل ١٠ مل من محلول كبريتات النحاس إلى كأس مخروطى ، أضف ١٠ مل من محلول يوديد البوتاسيوم (١٠ ٪ تقريباً) .

٢ — عاير اليود المنفرد بواسطة محلول 0,1N ثيوكبريتات الصوديوم ، حتى يصير لون المحلول أصفر باهت .

٣ — أضف ١ مل من محلول النشا ، واستمر فى إضافة الثيوكبريتات حتى يزول اللون الأزرق (يبقى راسب أبيض من يوديد النحاسوز) .

٤ — كرر التجربة مرتين .

٥ — احسب قوة تركيز النحاس فى كبريتات النحاس :

١٠٠٠ مل من N من ثيوكبريتات الصوديوم = ٦٣,٥ جم نحاس

١ مل O,1N من ثيوكبريتات الصوديوم = ٠,٠٠٦٣٥ جم نحاس

٦ — وإذا علم أنه قد أذيب فى اللتر ٢٤,٩٥ جم من كبريتات النحاس المتبلرة . احسب عدد جزيئات ماء التبلر فى الكبريتات .

الباب الثانى عشر

تفاعلات الترسيب

Precipitation reactions

فى هذه التفاعلات تتحد الأيونات فى المحلول مكونة أملاحاً عديمة (أو شحيحة) الذوبان فى الماء . ويلاحظ أن معظم تجارب التحليل الحجمى فى تفاعلات الترسيب تجرى باستخدام نترات الفضة ولذلك تسمى عادة Argentimetry . ونترات الفضة النقية درجة نقاوتها ٩٩,٩٪ فيمكن تحضير محاليل قياسية أولية منها بالوزن مباشرة ، أما إذا استخدمت نترات الفضة العادية فيمكن معايرتها بواسطة محلول كلوريد الصوديوم النقى . ويلزم حفظ محاليل الفضة النقية فى زجاجات بنية أو زرقاء اللون أو فى زجاجة غطى سطحها بطبقة سوداء حتى لا تنحل إلى الفضة .

ا الكشف عن نقطة التكافؤ فى تفاعلات الترسيب :

١ — تكوين راسب ملون (طريقة مور) Mohr's method

يتم ذلك باستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل . فعند إضافة نترات الفضة إلى محلول يحتوى على أيونات الكلوريد المضاف إليه نقطتين أو ثلاثة من محلول كرومات البوتاسيوم ، فإن أيون الفضة يتفاعل مع أيون الكلوريد مكوناً راسباً أبيض من كلوريد الفضة ، ويتفاعل مع أيون الكرومات مكوناً راسباً أحمر من كرومات الفضة .



$$Ag + Cl \rightarrow AgCl$$



$$2Ag + CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4$$

ولكن كلوريد الفضة أقل ذوباناً من كرومات الفضة ، وعلى هذا فكلوريد الفضة يترسب أولا ، وعند (نقطة التكافؤ) أى عندما يترسب كل الكلوريد فى صورة كلوريد الفضة ، فإن الزيادة من محلول نترات الفضة (عند إضافة قطرة أخرى منه) تتفاعل مع أيون الكرومات مكونة كرومات الفضة ويتلون المحلول باللون الأحمر (أو البنى) الباهت :

وهذه الطريقة لا تستخدم إلا فى حالة المحاليل المتعادلة نظراً لأن كرومات الفضة تذوب فى

الأحماض ، كما أن الوسط القلوى يؤدى إلى ترسيب هيدروكسيد الفضة قبل كرومات الفضة .

علاوة على أن الراسب الذى يتكون من أكسيد الفضة ، بالإضافة إلى كلوريد الفضة يؤدى إلى نتائج خاطئة فى كلتا الحالتين :

٢ ــ تكوين مركب ذائب ملون ــ (طريقة فولهارد) Volhard's method

تستخدم هذه الطريقة فى تقدير الكلوريدات فى وسط حمضى . وفيها يضاف إلى المحلول زيادة من محلول قياسى من نترات الفضة ، والزيادة منها تقدر فى وسط حمضى بواسطة محلول قياسى من ثيوسيانات البوتاسيوم KCNS أو الأمونيوم NH_4CNS مع استخدام محلول شب الحديديك كدليل . فبإضافة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم إلى نترات الفضة فى وجود الدليل يتكون أولا راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة .



$$Ag^+ + CNS^- \rightarrow AgCNS$$

وعند نقطة التكافؤ بعد ترسيب الفضة تتفاعل أقل زيادة من الثيوسيانات مع أيون الحديديك المستخدم كدليل ، ويتكون مركب ذائب ذو لون أحمر من ثيوسيانات الحديديك التى تتميز بلونها الأحمر الدموى .



$$Fe^{+++} + CNS \rightarrow [Fe\ (CNS)_6]$$

وفى هذه الطريقة تضاف الثيوسيانات من السحاحة إلى نترات الفضة فى الدورق المخروطى وليس العكس .

وتستخدم هذه الطريقة فى تقدير الكلوريدات والبروميدات واليوديدات فى المحاليل الحمضية . وفى هذه الحالة يضاف مقدار فائض من محلول قياسى من نترات الفضة إلى المحلول المحتوى على أيون الهاليد ، ثم تحليل الزيادة من النترات بواسطة محلول قياسى من الثيوسيانات (البوتاسيوم أو الأمونيوم) ، ولقد أوصى فى هذه التقديرات بترشيح كلوريد الفضة المترسبة ؛ وذلك لاحتمال تفاعله مع ثيوسيانات الفضة الأقل ذوباناً ــ ويحدث هذا التفاعل قبل أن يتم التفاعل بين الثيوسيانات وأيون الحديديك : إلا أنه يمكن إجراء المعايرة حال وجود الراسب إذا غلى المحلول لتجليط كلوريد الفضة وذلك لإضعاف قابليته للتفاعل . كما يمكن استخدام النيتروبنزين الذى يحيط دقائق الراسب بطبقة عازلة تمنعه من التفاعل مع الثيوسيانات المضافة .

٣ ــ طريقة أدلة الامتزاز Fajan's method (طريقة فاجان)

Adsorption indicators,

أدلة الامتزاز عبارة عن أصباغ عضوية organic dyes تمتز عند نقطة التكافؤ على سطح الراسب فتكسبه لوناً مميزاً ، ومن أمثلتها دليل الفلوريسين Fluorescein : فعند إضافة

نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم مثلا فى وجود الفلوريسين ، فإن كلوريد الفضة المتكون يظل أبيض اللون حتى نقطة التكافؤ ، وعندها يصبح لون الراسب مشاباً بحمرة خفيفة ، أى أن التغير فى اللون يحدث على سطح الراسب نفسه وليس فى المحلول . وترجع عملية الامتزاز إلى الخواص الفردية لكلوريد الفضة المتكون عند نقطة النهاية للمعايرة ، ولا تحدث عملية الامتزاز إلا بعد نقطة النهاية حيث تحمل أيونات الدليل شحنة مخالفة لشحنة الراسب الفردى وأدلة الامتزاز إما قاعدية أو حمضية .

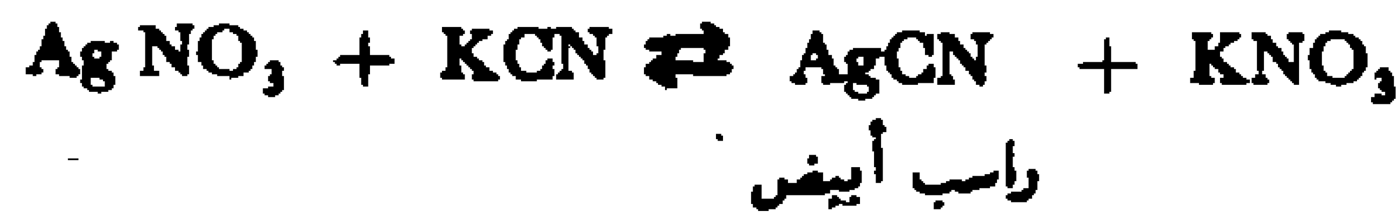
١ ــ أصباغ حمضية مثل الفلورسين ، الأيوسين .

٣ ــ أصباغ قاعدية مثل الرودامين .

فالدقيقة الغروية من كلوريد الفضة تكون عادة محاطة بطبقة من أيونات الفضة مكونة طبقة ابتدائية وهذه الطبقة تجذب إليها أيونات سالبة التكهرب مثل أيونات النترات لتكوين الطبقة الثانوية ، وهذه الأيونات الأخرى هى التى يحل محلها أيونات الدليل بعد انتهاء الترسيب أى بعد نقطة النهاية ، ومن الجلى أن لون الدليل فى المحلول يخالف لونه فى حالة الامتزاز .

٤ ــ طريقة التعكير : Turbidity Method

تحدد نقطة التعادل فى هذه الطريقة بحدوث تعكير بعد نقطة النهاية مباشرة ومن أمثلتها معايرة محلول سيانيد البوتاسيوم بمحلول نترات الفضة . وعند إضافة نترات الفضة إلى محلول سيانيد قلوى ما يتكون متراكب شديد الثبات ، يسمى ارجنتو سيانيد القلوى ، وهذا المتراكب يتكون نتيجة لذوبان سيانيد الفضة المتكون أولا فى زيادة من سيانيد القلوى .



$$AgNO_3 + KCN \rightleftarrows AgCN + KNO_3$$

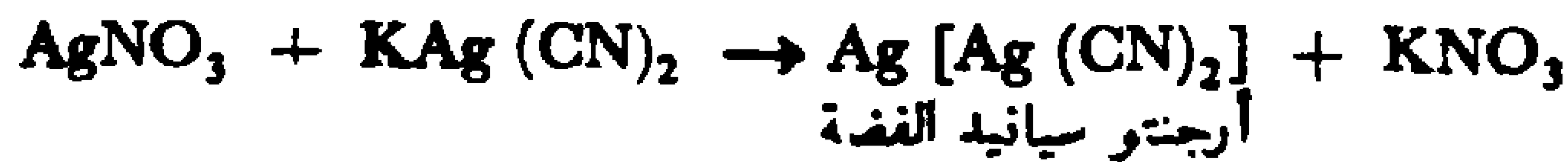
راسب أبيض

ولكن سيانيد الفضة المتكون لا يترسب ما دامت هناك زيادة من سيانيد البوتاسيوم إذ أنه يذوب طبقاً للمعادلة :



$$AgCN + KCN \rightleftarrows K[Ag(CN)_2]$$

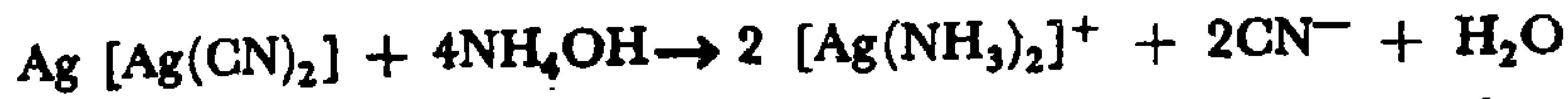
هذا ولما كان التفاعل يشتمل على إضافة نترات الفضة إلى محلول سيانيد البوتاسيوم فإن المتراكب يتكون فى الحال ولا يحدث أى راسب . وعندما يتم التفاعل السابق أى عند الوصول إلى نقطة التكافؤ فإن إضافة زيادة من محلول نترات الفضة ينتج راسب أبيض من سيانيد الفضة ويتعكر المحلول تعكيراً خفيفاً .



$$AgNO_3 + KAg(CN)_2 \rightarrow Ag[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

أرجنتو سيانيد الفضة

وهكذا تتميز نقطة التعادل بظهور التعكير . وتنحصر الصعوبة الوحيدة فى كيفية الحصول على نقطة التعادل بالدقة والسهولة المطلوبين . إلا أنه يمكن التغلب على هذه الصعوبة بإضافة محلول النشادر الذى يذوب فيه سيانيد الفضة :



$$Ag[Ag(CN)_2] + 4NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- + H_2O$$

وإذا أضيف قليل من يوديد البوتاسيوم فإن الفضة عديمة الذوبان فى محلول النشادر تتفاعل مع اليوديد ويتعكر المحلول بلون أصفر باهت لتكوين يوديد الفضة عديم الذوبان .

التجربة الرابعة والعشرون :

معايرة محلول نترات الفضة بواسطة كلوريد الصوديوم :

الوزن المكافئ لكلوريد الصوديوم هو ٨٥,٤٦ ، ويحضر محلول 0,1N منه بوزن ٢,٩٢٣ جم من الملح الجاف النقى ، ثم يذاب فى ٥٠٠ مل من الماء فى دورق محدود السعة ، أو بوزن ٢.٩ جم من الملح النقى بدقة . ثم يذاب فى ٥٠٠ مل من الماء ثم تحدد العيارية بالضبط .

(أ) معايرة محلول نترات الفضة باستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل (طريقة مور) :

١ - يحضر الدليل بإذابة ٤,٢ جم من كرومات البوتاسيوم ، ٠,٧ جم من بيكرومات البوتاسيوم فى ١٠٠ مل من الماء ، ثم يستعمل ١ مل من محلول الدليل لكل ٥٠٠ مل من الحجم الأخير من المحلول المختبر .

معادلة التفاعل :



$$AgNO_3 + NaCl \rightleftharpoons AgCl + NaNO_3$$

ويحضر محلول نترات الفضة بإذابة ٨,٥ جم منه فى الماء ثم يكمل المحلول إلى ٥٠٠ مل فى دورق حجمى مع الرج ، ويجب حفظ المحلول بعيداً عن الضوء فى زجاجات قاتمة :

المواد اللازمة :

محلول 0.1N كلوريد الصوديوم - محلول نترات الفضة مجهول العيارية :

خطوات العمل :

١ - انقل ١٠ مل من محلول كلوريد الصوديوم معلوم العيارية إلى دورق مخروطى نظيف ثم خفف بالماء المقطر إلى حوالى ٥٠ مل وأضف نحو أربع قطرات من محلول كرومات البوتاسيوم ،

٢ – أضف محلول نترات الفضة تدريجيًّا وببطء من السحاحة مع رج المحلول باستمرار حيث يتكون فى الحال راسب أبيض من كلوريد الفضة (وراسب أحمر من كرومات الفضة) .

٣ – حرك بالرج ، لتتجمع جزيئات الراسب على بعضها وفى نفس الوقت يزول الراسب من كرومات الفضة بسرعة .

٤ – استمر فى إضافة نترات الفضة حتى يبدأ زوال اللون المتكون ببطء وعندئذ تقترب نقطة التكافؤ التى يستدل عليها عند أول قطرة تعطى لوناً باهتاً ضارباً إلى الحمرة وهذا اللون لا يزال بالرج .

٥ – كرر التجربة على نفس الحجم من المحلول ثم احسب قوة وعيارية محلول نترات الفضة .

ملحوظة :

١ – لا تضاف كرومات البوتاسيوم إذا استعملت كدليل إلى محلول نترات الفضة .

٢ – لا يستعمل هذا الدليل فى وجود أحماض لأن كرومات الفضة تذوب فى الأحماض فلا يظهر اللون البنى المحمر ، أما إذا كان المحلول قلويًّا فيترسب أكسيد الفضة .

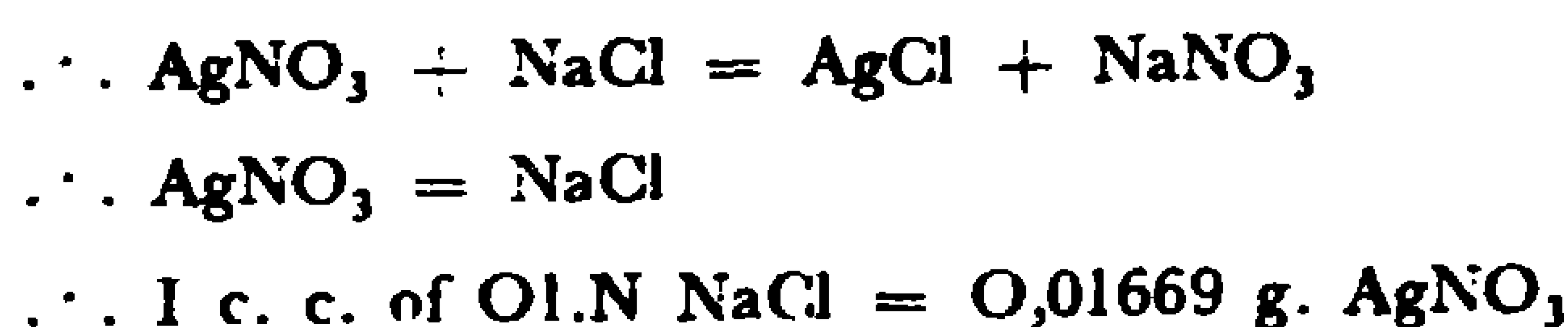
(ب) <u>خطوات العمل بطريقة فاجان (استخدام أدلة الادمصاص) :</u>

١ – انقل ١٠ مل من محلول كلوريد الصوديوم 0.1N إلى دورق مخروط وأضف إليها ١٠ قطرات من دليل الفلوريسين .

٢ – عاير بإضافة محلول نترات الفضة مع إستمرار التحريك حتى يتلون الراسب من كلوريد الفضة باللون الأحمر .

٣ – كرر التجربة مرتين واحسب عيارية وقوة تركيز محلول نترات الفضة .

طريقة الحساب :



$\therefore AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$

$\therefore AgNO_3 = NaCl$

$\therefore$ I c. c. of O1.N NaCl = O,01669 g. $AgNO_3$

تحضير محلول الفلوريسين :

أذب ٠.٢ جم من الفلوريسين فى ١٠٠ مل من محلول كحولى ٧٠٪ ، أو أذب ٠.٢ جم من فلوريسينات الصوديوم فى ١٠٠ مل من الماء .

التجربة الخامسة والعشرون :

معايرة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم باستخدام نترات الفضة :

أعطيت محلولا من نترات الفضة معلوم العيارية فاستخدمه فى تقدير قوة تركيز وعيارية محلول من نترات الفضة .

المواد :

محلول من نترات الفضة معلوم العيارية – محلول ثيوسيانات البوتاسيوم مجهول العيارية – حمض النيتريك المخفف .

الطريقة (طريقة فولهارد) :

(أ) أنقل ٢٥ مل من محلول نترات الفضة إلى دورق مخروطى .
أضف إليها ٥ مل من حمض النتريك 6N ثم أضف ١ مل من دليل شب الحديد (Ferric Alum))

(٣) استمر فى إضافة ثيوسيانات البوتاسيوم حتى يظهر لون بنى ضارب إلى الحمرة . يزول هذا اللون سريعاً بالرج . وقرب نقطة التكافؤ يصير الراسب متلبداً ويترسب بسهولة . وعند نقطة التكافؤ يستمر اللون ظاهراً بدون أن يزول .

(٤) كرر التجربة مرتين .

الحساب :



$$1 \text{ c.c. N } AgNO_3 \equiv 0{,}097 \text{ g. } KCNS$$

طريقة أخرى :

المواد اللازمة :

محلول 0.1N نترات الفضة 0.1N – محلول 0.1N لحمض الإيدروكلوريك محلول 0.1N لحمض النتريك – محلول شب الحديديك .

١ – انقل ٢٥ مل من محلول قياسى 0.1N لحمض الإيدروكلوريك إلى دورق مخروطى سعته ٢٥٠ مل محتوياً على ٥ مل من محلول 6N لحمض النيتريك .

٢ – أضف كمية معينة زائدة عن المعايرة من محلول نترات الفضة القياسى 0,1N (٥٠ مل)

ثم سخن المخلوط حتى الغليان ليتجمع الراسب ، ويصبح المحلول رائقاً تماماً .

٣ ــ أضف ٢ مل من محلول شب الحديديك Ferric alum كدليل .

٤ ــ عاير الزيادة من نترات الفضة بإضافة ثيوسيانات البوتاسيوم (أو الأمونيوم) من السحاحة حتى يصير اللون بنى ضارب للحمرة .

٥ ــ كرر التجربة مع عينتين أخرتين :

طريقة الحساب :

يطرح من حجم محلول نترات الفضة المضاف حجم محلول نترات الفضة المتكافئ مع حجم محلول حمض الإيدروكلوريك القياسى .

١ مل نترات الفضة العيارى = ٠,٠٣٥٤٦ جم أيون من الكلوريد

= ٠,٠٣٦٤٧ جم حمض الإيدروكلوريك

١ مل نترات الفضة 0.1N = ٠,٠٠٣٦٤٧ جم من حمض الإيدروكلوريك .

نفرض أن حجم نترات الفضة الذى يكافئ ٢٥ مل من حمض الإيدروكلوريك V_2 مل .

∴ حجم نترات الفضة الذى يكافئ الثيوسيانات = (٥٠ ــ V)

١ مل ثيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم = ٠,٠١٠٨٨ جم فضة ومنها يمكن حساب قوة وعيارية محلول الثيوسيانات .

ملحوظة :

١ ــ محلول شب الحديديك عبارة عن محلول ٤٠٪ لكبريتات الحديديك والأمونيوم المضاف إليها بضع قطرات من محلول 6N لحمض النتريك .

التجربة السادسة والعشرون :

تحليل خليط من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم :

الأساس النظرى :

يقدر كل أيون الكلور بإضافة زيادة معلومة من محلول معروف القوة من نترات الفضة حيث يترسب كلوريد الفضة . وتقدر الزيادة من نترات الفضة بمحلول قياسى من ثيوسيانات البوتاسيوم مع استخدام دليل شب الحديد . وتقدر كمية حمض الهيدروكلوريك فى المخلوط مباشرة بالمعايرة مع محلول قياسى من هيدروكسيد الصوديوم .

أعطيت خليطاً من HCl ، NaCl (حوالى $\frac{N}{20}$ تقريباً من كل فى اللتر) .

قدر قوة كل منها فى الخليط مستخدماً المحاليل الآتية :

(أ) محلول ثيوسيانات البوتاسيوم $\frac{N}{20}$

(ب) محلول نترات الفضة $\frac{N}{20}$

(حـ) محلول هيدروكسيد الصوديوم $\frac{N}{20}$

طريقة العمل :

١ — انقل بالماصة ١٠ مل من محلول الخليط إلى كأس نظيف ثم أضف إليها ١٠ مل من حمض النتريك المخفف . وأضف من محلول نترات الفضة حجماً معلوماً يزيد على كمية أيون الكلور وليكن ٣٠ مل ثم سخن بدون غليان كي تتجمع جزيئات الراسب من كلوريد الفضة .

٢ — أضف ١ مل من دليل شب الحديد ثم عاير الزيادة من نترات الفضة مع محلول الثيوسيانات حتى يظهر اللون البنى الباهت ويكون مستديماً وليكن حجم الثيوسيانات هو = x مل .

٣ — كرر التجربة مرتين .

٤ — خذ ١٠ مل أخرى من مخلوط الخليط وعايرها بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم مستخدماً دليل الميثيل البرتقالى وليكن حجم الهيدروكسيد m مل .

الحساب :

تقدير : HCl

$$1 \text{ c. c. NaOH } \frac{N}{20} = 00{,}365 \times \frac{1}{20} \text{ gm. HCl}$$

ثم تحسب كمية HCl الموجودة فى اللتر .

تقدير : NaCl

$$\therefore x \text{ c.c.s. } \frac{N}{20} \text{ KCNS} \equiv x\text{c.c.s. } \frac{N}{20} \text{ Ag NO}_3$$

$\therefore$ (30 — x) يساوى حجم نترات الفضة المكافىء لكل أيون الكلور فى المخلوط :

$$\therefore m\ c.c.s.\ \frac{N}{20}\ NaOH = m\ c.c.s.\ \frac{N}{20}\ Ag\ NO_3$$

$\therefore$ (x + m) —30 عبارة عن حجم محلول نترات الفضة المتفاعل فقط مع أيون الكلور فى NaCl .

$$\therefore 1\ c.\ c.\ \frac{N}{20}\ AgNO_3 = 0.0585.\ \frac{1}{20}\ gm.\ NaCl$$

$$\therefore 30—(x+m)c.c.s.\ \frac{N}{20}\ AgNO_3 = 0.0585\ (30—x+m)$$

ويكمل الحساب لتقدير كمية NaCl فى اللتر .

التجربة السابعة والعشرون :

تحليل خليط من هيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم :

الأساس النظرى :

يقدر هيدروكسيد الصوديوم فى الخليط بالمعايرة مباشرة مع محلول معلوم العيارية من حمض الهيدروكلوريك ، أما كلوريد الصوديوم فيمكن تقديره بطريقة فولهارد بإضافة حمض النيتريك إلى الخليط ثم إضافة زيادة معلومة من محلول معروف القوة من نترات الفضة حيث يترسب كلوريد الفضة وتقدر الزيادة من نترات الفضة بمحلول قياسى من ثيوسيانات البوتاسيوم مع استخدام دليل شب الحديد .

المواد اللازمة :

خليط من هيدروكسيد الصوديوم وكلوريد الصوديوم — محلول قياسى من كل من حمض الهيدروكلوريك ونترات الفضة وثيوسيانات البوتاسيوم — حمض النيتريك المخفف .

الطريقة :

١ — أنقل ١٠ مل من الخليط إلى دورق مخروطى . أضف قطرة من دليل الميثيل البرتقالى . أضف حمض الهيدروكلوريك من السحاحة حتى نقطة التعادل .

٢ — انقل ١٠ مل أخرى من الخليط إلى دورق مخروطى . أضف قطرة من الفينولفثالين ثم أضف حمض النتريك المخفف حتى يصير الخليط حمضى (يختفى اللون الأحمر). أضف ٣٠ مل من محلول نترات الفضة (حجم يزيد عن الحجم الذى يكافىء كلوريد الصوديوم) .

٣ – أضف ٢ مل من دليل شب الحديد ثم عاير الزيادة من نترات الفضة مع محلول ثيوسيانات البوتاسيوم حتى يظهر اللون البنى الباهت .

الحساب :

تقدير هيدروكسيد الصوديوم :


1 c. c N HCl $\equiv$ 0,04 gram Sodium hydroxide

تقدير كلوريد الصوديوم :

نفرض x مل من ثيوسيانات البوتاسيوم تتعادل مع الزيادة من نترات الفضة (إذا كانت عيارية كل من ثيوسيانات البوتاسيوم ونترات الفضة واحدة) .


$\therefore$ x C C. of KCNS $\equiv$ x c. c. of $AgNO_3$

$\therefore$ حجم نترات الفضة الذى يتعادل مع كلوريد الصوديوم فى الخليط

= (30 — x)


$\therefore$ 1 c. c. N $AgNO_3$ $\equiv$ 0.0585 g. NaCl

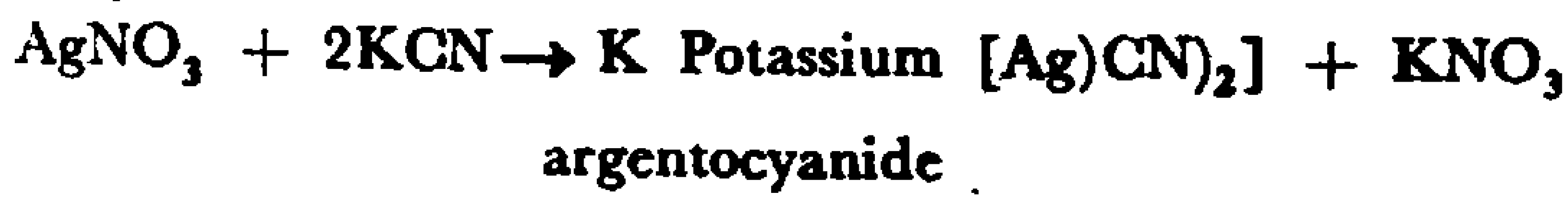

$\therefore$ (30 — x) c. c. N $AgNO_3$ $\equiv$ 0,0485. (30 — x) g.NaCl

التجربة الثامنة والعشرون :

تقدير سيانيد البوتاسيوم :

الأساس النظرى :

يتفاعل سيانيد البوتاسيوم مع نترات الفضة طبقاً للمعادلة :


$AgNO_3$ + 2KCN → K Potassium $[Ag)CN)_2]$ + KNO_3
argentocyanide

واضح من هذه المعادلة أن الوزن المكافىء لسيانيد البوتاسيوم يساوى ضعف الوزن الجزيئى :

المواد اللازمة :

محلول 0,IN نترات الفضة – محلول سيانيد البوتاسيوم مجهول العيارية – محلول ١٠ ./ من يوديد البوتاسيوم – محلول النشادر المخفف (6N) .

ملحوظة :

سيانيد البوتاسيوم ، وكل أملاح السيانيد سامة وقاتلة ويجب اتخاذ الحيطة التامة عند استعمالها .

طريقة العمل – طريقة ليبج : Liebigs method

١ – انقل ١٠ مل من محلول سيانيد البوتاسيوم بواسطة السحاحة وليس بالماصة (سيانيد البوتاسيوم مادة سامة ويجب استعمالها بحذر) . ثم خفف بالماء المقطر ثم أضف حوالى ٥ مل من محلول النشادر المخفف ثم ٢ مل من محلول يوديد البوتاسيوم (١٠٪) ضع الدورق على ورقة سوداء .

٢ – أضف محلول نترات الفضة من السحاحة حتى يظهر تعكير دائم :

٣ – كرر التجربة مرتين :

ملحوظة :

عند نقطة النهاية يترسب سيانيد الفضة على هيئة راسب (أبيض متجبن لا يذوب مرة أخرى ، ويتسبب فى عدم ظهور نقطة النهاية بوضوح) .

وللتغلب على هذه الصعوبة فإن راسب أرجنتو سيانيد الفضة المتكون عند نقطة التكافؤ يذوب فى محلول النشادر المضاف ، فإذا أضيف قليل من محلول يوديد البوتاسيوم قبل البدء فى عملية المعايرة فإن يوديد الفضة (الأصفر) عديم الذوبان يترسب عند نقطة التكافؤ .

الحساب :



$$1 \text{ c.c.N. } AgNO_3 \equiv 0.1304 \text{ gm. } KCN$$

التجربة التاسعة والعشرون :

تقدير نقاوة عينة من كلوريد الصوديوم :

يؤخذ وزن معين من العينة التجارية (Y جم) ثم تذاب فى حجم معلوم من الماء فى زجاجة عيارية ولتكون ٢٥٠ مل – يرسب الكلوريد فى ٢٥ مل من هذا المحلول ، وذلك بإضافة كمية فائضة معلومة من محلول قياسى من نترات الفضة ، (كما سبق شرحه فى تحليل مخلوط من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم) ثم تعاير الزيادة من نترات الفضة فى تجربة بمحلول قياسى من ثيوسيانات البوتاسيوم مع استخدام شب الحديديك كدليل ، ويقدر وزن كلوريد الصوديوم فى

كل ٢٥ مل . ثم يحسب وزن الملح فى الحجم الكلى للزجاجة العيارية : (٢٥٠ مل) ، وليكن هذا الوزن هو « x » جم :

$$\therefore \text{نقاوة كلوريد الصوديوم} = \frac{Y}{x} \times ١٠٠$$

طرق تحضير بعض الكواشف شائعة الاستعمال

دليل عباد الشمس : ينقع ١٠ جم من عباد الشمس الصلب فى حوالى ٢٥٠ مل من الماء لعدة ساعات فى مكان دافئ . ويصفى السائل الرائق ويضاف إليه بالتدريج حمض نيتريك مخفف حتى يصبح اللون بنفسجياً .

دليل الفينولفثالين : يضاف ٢ جم من الفينولفثالين فى ٦٠٠ مل من الكحول الإيثيلى ثم يكمل بالماء المقطر إلى لتر .

دليل الميثيل البرتقالى : يذاب ١ جم من الميثيل البرتقالى فى قليل من الكحول الإيثيلى ثم يكمل إلى لتر بالكحول المخفف بالماء المقطر (بنسبة ١ : ١) :

دليل الميثيل الأحمر : يذاب ١ جم من الميثيل الأحمر فى لتر من الماء الساخن أو يذاب ١ جم من الميثيل الأحمر فى ٦٠٠ مل من الكحول ثم يكمل بالماء المقطر إلى لتر :

دليل يوديد البوتاسيوم مع النشا : يسخن ١ جم من النشا فى ١٠٠ مل من الماء المقطر حتى الغليان ثم يضاف ١ جم من يوديد البوتاسيوم ثم يستعمل المحلول الرائق .

الكاشف	طريقة التحضير	التركيز
حديد وسيانيد البوتاسيوم	١١٠٠ جم / لتر أو ٥٥ جم / لتر	١ ع ، ٥ ر ع
حديدى سيانيد البوتاسيوم	١٠٥ جم / لتر أو ٥٣ جم / لتر	١ ع ، ٥ ع
يوديد البوتاسيوم	١٦٦ جم / لتر أو ٨٣ جم / لتر	١ ع ، ٥ ر ع
نترات البوتاسيوم	١٠١ جم / لتر	١ ع
نتروبروسيد البوتاسيوم	١٠ جم / لتر	
برمنجنات البوتاسيوم	٩٫٦ جم (مع الترشيح خلال الصوف الزجاجى)	٠٫٣ ع
ثيوسيانات البوتاسيوم	٩٨ جم / لتر ، ٤٩ جم / لتر	١ ع ، ٥ر ع
الريزورسينول	يذاب ٨ جم فى ٤٠٠ مل من حمض الكبريتيك ١٠ ٪ ويحفظ فى زجاجة قاتمة اللون وبعيدة عن الهواء .	
كاشف شيف	١ جم من الروزانيلين أو أحد أملاحه فى ٥٠ مل من محلول ثانى أكسيد الكبريت البارد المحضر حديثاً . يترك المحلول حتى يصير عديم اللون بإضافة الفحم الحيوانى والترشيح أو يتحول إلى الأصفر الباهت ثم يخفف بالماء إلى لتر واحد	
نترات الفضة	١٠٧ جم / لتر	٠٫١ ع
نترات الفضة النشادرى	يذاب ٥٠ جم من الملح فى ٥٠٠ مل من الماء ، ثم يضاف محلول النشادر (المركز) حتى يصبح المحلول رائقاً . غالباً ما يحضر بكميات بسيطة بإضافة نقطة من محلول ١٠ ٪ من هيدروكسيد الصوديوم إلى حوالى ٥ مل من محلول نترات الفضة فى أنبوبة اختبار ، ثم يضاف محلول النشادر المخفف نقطة نقطة مع الرج حتى تظهر آثار غير قابلة للذوبان من Ag_2O	٠٫٥ ع
بيكبريتيت الصوديوم	يوضع مقدار من بيكربونات الصوديوم فى دورق ويغطى بالماء ثم يشبع المحلول بغاز ثانى أكسيد الكبريت	
كربونات الصوديوم	١٠٦ جم / لتر (لامائى) ٢٨٦ جم / لتر (١٠ ماء)	٢ع
كوبالتى نيتريت الصوديوم	يذاب ١٧ جم من الملح فى ٢٥٠ مل من ماء أو يذاب ٧٫٧ جم من نترات الكوبالت فى ٣٠ مل ماء و ٦٠ جم من نتريت الصوديوم فى ٣٠ مل ماء ثم يخلط المحلولين مع التقليب . يضاف ١٥ مل	٢ ع

الكاشف	طريقة التحضير	التركيز
	من حمض الخليك الثلجى ثم يرج المحلول ويخفف بالماء إلى ٢٥٠ مل ويترك مدة ثم يرشح (ثابت لعدة أسابيع)	
هيبوبروميت الصوديوم	١٣٠ جم / لتر	٢ ع
كبريتات الفضة	٨ جم / لتر (محلول مشبع)	٠,٥ ع
هيبوبروميت الصوديوم	يضاف البروم إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم (١٠ ٪) حتى يصبح لون المحلول برتقالياً باهتاً	
٢ : ٤ ثنائى نتروفينيل سلفات	يذاب ٤ جم من الملح فى ٨ مل من حمض الكبريتيك المركز ثم يخفف المحلول المتكون بالكحول (٩٠ ٪) حتى يصير المحلول ٢٥٠ مل	
كربونات الأمونيوم	٢٧٠ جم / لتر ماء	
هيبوكلوريت الصوديوم	يمرر الكلور فى محلول هيدروكسيد الصوديوم ٨ ٪	
محلول اليود	١٢,٧ جم من اليود فى محلول يحتوى على ٢٠ جم من KI النقى فى ٣٠٠ مل فى الماء.	
ثيوسيانات الصوديوم	٨١ جم / لتر . ثم خفف إلى لتر .	
كاشف تولين	يذاب ٣ جم فى نترات الفضة فى ٣٠ جم من الماء ثم يذاب ٣ جم من هيدروكسيد الصوديوم فى فى ٣٠ مل من الماء — يخلط المحلول ثم يضف بالتدريج محلول النشادر حتى يذوب الراسب المتكون . (تجرى التجربة باحتراس)	
خلات الصوديوم	٤٠٨ جم / لتر ماء	
كلوريد القصديروز	٥٦ جم من الملح فى ١٠٠ من حمض HCl المركز ثم خفف إلى لتر بالماء واترك بضع قطع من القصدير فى المحلول لتمنع الأكسدة .	٠,٥ ع
نترات الخارصين	١٥٠ جم / لتر من الماء .	٠,٥ ع
كبريتات النحاس	١٦٠ جم / لتر ماء يحتوى على ٣ مل من حمض الكبريتيك المركز .	
كلوريد الحديديك	١٣٥ جم من الملح المائى / لتر من الماء يحتوى على ٣٠ مل من حمض الإيدروكلوريك المركز .	
كبريتات الحديدوز	١٤ جم من الملح / لتر من الماء الذى يحتوى على ٧ مل من حمض الكبريتيك المركز .	
محلول كبريتيد الإيدروجين	يشبع ٥٠ مل من الماء بغاز كبريتيد الإيدروجين الناتج من جهاز كب .	

الكاشف	طريقة التحضير	التركيز
الفورمالدهيد	جزء من الفورمالدهيد إلى ٧ أجزاء من الماء .	
فوق أكسيد الهيدروجين	يستخدم محلول ٣٪ إلى ١٠ حجوم .	
محلول اليود	يذاب ١٢,٧ جم من اليود فى محلول من ٣٠ جم من يوديد البوتاسيوم فى ٣٠ مل من الماء ويخفف المحلول الناتج إلى لتر واحد .	٠,١ ع
خلات الرصاص	٩٥ جم / لتر .	٠,٥ ع
مخلوط المغنسيا	يذاب ٥٥ جم من كلوريد المغنسيوم ، ١٣٥ جم من كلوريد الأمونيوم فى الماء ثم يضاف ٣٥٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز . يخفف المحلول الناتج بالماء إلى لتر واحد .	
نترات الأمونيوم	٨٠ جم / لتر ماء .	١ ع
كلوريد المغنسيوم	١٠١ جم / لتر .	١ ع
كبريتات المغنسيوم	٦٢٣ جم / لتر .	١ ع
كلوريد الزئبقيك	٢٧ جم / لتر .	٠,٢ ع
نترات الزئبقور	٥٠ جم / لتر	٠,١ ع
ألفا ــ نافثول	٢٠ جم / لتر كحول ٩٠ ٪ .	
بيتا ــ نافثول	١٠ جم / لتر محلول هيدروكسيد الصوديوم ٢٠ ٪	
كاشف نسلر	يذاب ٥٠ جم من يوديد البوتاسيوم فى ٥٠ مل ماء ثم يضاف بالتدريج محلول مشبع من كلوريد الزئبقيك (٦٠ جم / لتر) مع استمرار التقليب حتى يتكون راسب واضح ثم يضاف ٤٠٠ مل من هيدروكسيد البوتاسيوم (٤٩٦ جم / لتر) ثم يخفف بالماء إلى لتر واحد ، يترك المحلول جانباً لمدة يوم ثم يستخدم السائل الرائق (يحفظ هذا المحلول فى زجاجات قاتمة اللون)	
كرومات البوتاسيوم	١٩٦ جم / لتر	٢ ع
بيكرومات البوتاسيوم	٤٩ جم / لتر	١ ع
سيانيد البوتاسيوم	٦٥ جم / لتر	١ ع
محلول النشا	أضف ٣٥ مل من الماء المغلى إلى عجينة من ½ جم من النشا الصلب فى قليل من الماء البارد ثم يخفف المحلول إلى لتر وتضاف نقطة أو نقطتين من الكلوروفوم إلى المحلول للتثبيت ثم يضاف ½ جم يوديد البوتاسيوم	

الكاشف	طريقة التحضير	التركيز
كلوريد الباريوم	٦١ جم / لتر	٥ ع
نترات الباريوم	٢٧ جم / لتر	١ ع
نترات البزموت	١٢ جم من الملح فى لتر من حمض النتريك (٦ ع).	١ ع
ماء البروم	٣٥ جم أو ١١ مل من البروم / لتر	
كلوريد الكالسيوم	٥٥ جم من الملح المائى فى اللتر	ع
كبريتات الكالسيوم	٣ جم / لتر (مع الترشيح)	٠،٣ ع
ماء الكلور	شبع لتراً من الماء (٦،٥ جم كلور لكل لتر) واحفظه فى زجاجات قاتمة اللون	½ ع
نترات الكوبالت	٤٤ جم / لتر.	
كاشف دينجز (رقم ١)	يذاب ٥٠ جم من أكسيد الزئبقيك الأحمر فى مخلوط من ٢٠٠ مل من حمض الكبريتيك المركز مع الماء ثم يضاف ماء إلى المحلول حتى يكمل إلى لتر واحد	
كاشف دينجز (رقم ٢)	يذاب ٢٠ جم من برمنجنات البوتاسيوم فى لتر من الماء.	
ثنائى ميثيل الجلايوكزيم	١٢ جم / لتر من الكحول ٩٥ ٪.	
محلول فهلنج (رقم ١)	٣٤،٦٤ جم من كبريتات النحاس فى ٥٥٠ مل من الماء.	
محلول فهلنج (رقم ٢)	٧٠ جم من هيدروكسيد الصوديوم. ١٧٥ جم من طرطرات الصوديوم (ملح روشيل) فى ٥٠٠ مل من الماء.	
كبريتات الأمونيوم والحديدوز	٨٨ جم / لتر.	
كبريتات الأمونيوم	١٣٢ جم / لتر ماء.	١ ع
ثيوسيانات الأمونيوم	٣٨ جم / لتر ماء.	ع
خلات الأمونيوم	٣٢١ جم / لتر.	٢ ع
كربونات الأمونيوم	يذاب ٨٠ جم من الملح فى محلول من ١٥٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز ، ٨٦٠ مل من الماء.	٢ ع
كلوريد الأمونيوم	١٠٨ جم / لتر.	٢ ع
موليبدات الأمونيوم	تذاب ٤٥ جم من الملح فى مخلوط من ٤٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز ، ٦٠ مل من الماء ثم يضاف هذا إلى مخلوط من ٢٥٠ مل	

الكاشف	طريقة التحضير	التركيز
	حمض النتريك المركز ، ٥٠٠ مل من الماء مع استمرار التقليب . يخفف المحلول بالماء إلى لتر واحد ويترك المحلول لمدة يوم ثم يستخدم السائل الرائق .	
أكسالات الأمونيوم	٣٥ جم / لتر	
كبريتات الأمونيوم	١٣٢ جم / لتر	٠,٥ ع
كبريتيد الأمونيوم (عديم اللون)	يشبع ٢٠٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز بغاز كبريتيد الهيدروجين مع مراعاة بقاء المحلول بارداً (بالثلج) ثم يضاف نفس الحجم من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز ، ثم يخفف بثلاثة أمثال حجمه من الماء .	
كبريتيد الأمونيوم (أصفر)	يشبع ١٥٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز البارد بغاز كبريتيد الهيدروجين ثم يضاف ٢ /١ جم من مسحوق الكبريت، ٢٥٠ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركز ، ثم يرج المحلول حتى يذوب الكبريت ويخفف بالماء إلى لتر واحد	٦ ع
ثيوسيانات الأمونيوم	٧٦ جم / لتر	١ ع
كاشف بارفويد	٦٦,٥ جم من بلورات خلات النحاس المتعادلة فى لتر من محلول حمض الخليك ١ ٪ .	
كلوريد الباريوم	١٣٢ جم / لتر .	

الكاشف	الوزن النوعي	التركيب المئوي بالوزن	التركيز
حمض الخليك	١,٠٥	٩٩,٥	١٧ ع
حمض الهيدروكلوريك .	١,١٧	٣٢	١٠ ع
حمض الهيدروكلوريك « المدخن » .	١,١٩	٣٧,٩	١٢ ع
حمض النتريك	١,٤٣	٦٩,٧	١٦ ع
حمض النتريك « المدخن » . . .	١,٥٠	٩٤	٢٢ ع
حمض فوق الكلوريك . . .	١,٧٠	٦٠	٩ ع
حمض الفوسفوريك	١,٦٩	٨٥,٥	١٥ ع
حمض الكبريتيك	١,٨٤	٩٨	٣٦ ع

الأحماض المخففة

الكاشف	طريقة التحضير	التركيز
حمض الخليك	١١٤ مل / لتر	٢ ع
حمض الهيدروكلوريك	١٧٢ مل / لتر	٢ ع
حمض النتريك . .	١٢٤ مل / لتر	٢ ع
حمض الكبريتيك	٥٦ مل / لتر	٣ ع
حمض الكبريتوز	محلول مشبع	٠,٣ ع

القلويات

الكاشف	طريقة التحضير	التركيز
محلول نشادر « مركز » . . .	(وزنه النوعي) ٠,٨٨ (٢٨٪)	١٥ ع
محلول نشادر « مخفف »	١٣٤ مل / لتر	٢ ع
هيدروكسيد الباريوم	٧٠ جم / لتر (مع الترشيح)	٠,٣٤ ع
هيدروكسيد الكالسيوم	٢ — ٣ جم / لتر	٢ ع
هيدروكسيد الصوديوم	٨٨ جم / لتر	٢ ع
هيدروكسيد البوتاسيوم	١٣٤ جم / لتر	٢ ع
هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي . .	٣٦ جم / لتر (كحولي)	—

الإسعافات الأولية لحوادث المعمل

فى حالة حدوث أى حوادث بالمعمل يجب أن ينادى على المعيد فى الحال ليتولى الأمر بنفسه ويمكن تجهيز صيدليات للإسعافات الأولية توضع فى مكان سهل الوصول إليه فى المعمل على أن تحوى المواد الآتية معنوية بوضوح :

١ – ضمادات مختلفة الحجوم من نسيج رقيق من الحرير وآخر من الكتان وآخر من القطن بشريط لاصق (الإستوبلاست Elastoplast) أو أى نوع مشابه له وحمالة .

٢ – ملقط دقيق وإبر وخيط ومقص ودبابيس .

٣ – قطارة دقيقة .

٤ – نظارتان .

٥ – فازلين وزيت خروع وروح النشادر الطيار ومسحوق حمض البوريك ومسحوق كربونات الصوديوم ومسحوق سلفابردين .

٦ – مرهم بكرات البيوتسين ومستحلب الأكريفلافين مثل (برنول Burnol)

٧ – هلام حمض التنيك مثل (تانافكس Tannafax) .

٨ – بطانية ضد الحريق وتحفظ فى مكان خاص خارج صيدلية الإسعافات الأولية .

٩ – زجاجات تحتوى على :

١ ٪ حمض البوريك .

١ ٪ حمض الخليك .

محلول مركز من بيكربونات الصوديوم .

١ ٪ محلول بيكربونات الصوديوم .

كحول .

جلسرين .

بترول خفيف (درجة غليانه ٨٠ – ١٠٠°م) .

مطهر (مثل الديتول Dettol أو T.C.P) .

الحروق

الحروق المتسببة عن الحرارة : (مثل اللهب والأجسام الساخنة . . إلخ) .

فى حالات الحروق البسيطة التى لم يتهتك معها الجلد يمكن استخدام هلام حمض التنيك أو هلام الأكريفلافين أو مرهم بكرات البيوتسين .

أما فى الحروق الكبيرة أو الحروق التى يحمر معها الجلد أو الحروق التى تسبب فقفقة فى الجلد فيمكن استخدام هلام الأكريفلافين أو هلام بلورات البنفسج بدون تأخير وتطلب المساعدة الطبية فى الحال :

الأحماض على الجلد :

يغسل الجلد فى الحال بكميات كبيرة من الماء ثم بمحلول كربونات الصوديوم المركزة ثم أخيراً بالماء . فإذا كان الحرق بالحمض خطيراً يجب أن يتبع هذا بتطهير ثم يجفف الجلد ويغطى بهلام الأكريفلافين .

الأقلاء على الجلد :

يغسل الجلد فى الحال بكميات كبيرة من الماء ثم بمحلول حمض الخليك (١ ٪) وأخيراً بالماء فإذا كان الحرق خطيراً يتبع ذلك بمطهر ويجفف الجلد ويغطى بهلام الأكريفلافين .

البروم على الجلد :

يغسل الجزء المتأثر من الجلد فى الحال بكميات كبيرة من أيثير البترول ثم يدلك الجلد بالجلسرين ويترك الجلسرين فترة من الوقت على الجلد ثم يزال ويستخدم هلام الأكريفلافين .

الصوديوم على الجلد:

• إذا كانت بعض بقايا الصوديوم موجودة على الجلد تزال بملقط فى الحال ثم يغسل الجلد بالماء جيداً ثم بمحلول حمض الخليك (١ ٪) وأخيراً يغطى بنسيج رقيق مشبع بزيت زيتون أو هلام الأكريفلافين .

الفسفور على الجلد :

يغسل الجلد جيداً بالماء البارد ثم يعالج بمحلول نترات الفضة .

كبريتات الميثيل على الجلد :

يغسل الجلد جيداً فى الحال بكمية كبيرة من محلول النشادر المركز ثم يدلك الجلد بلطف بقطعة من القطن مشبعة بمحلول النشادر المركز .

مواد عضوية على الجلد :

يغسل الجلد بالكحول ثم بالصابون والماء الفاتر

القطع على الجلد

إذا كان القطع صغيراً يترك ليدمى قليلا لبضع ثوان مع ملاحظة عدم وجود بقايا زجاج بالجلد ثم يطهر الجرح بالكحول أو الديتول أو محلول الكلورامين ت ١ ٪ أو مسحوق السلفا ديميدين ويعصب الجرح بضمادة :

أما إذا كان القطع خطيراً فيستدعى الطبيب فى الحال وحتى يحضر الطبيب يطهر الجرح ويستخدم بعض الضغط على الجرح ليدمى لمدة لا تزيد على خمس دقائق .

حوادث العين

فى كل حالات إصابات العين يحسن استدعاء الطبيب للمريض فإذا كان الحادث خطيراً وجب طلب المساعدة الطبية فى الحال مع عمل الإسعافات الأولية مؤقتاً :

الحمض فى العين :

إذا كان الحمض مخففاً تغسل العين مراراً بمحلول بيكربونات الصوديوم (١ ٪) فى حمام العين أما إذا كان الحمض مركزاً تغسل العين أولا بكمية كبيرة من الماء ثم بمحلول كبريتات الصوديوم .

الاقلاء في العين

تستخدم نفس طريقة الغسيل للعين المتبعة في حالة الحمض إلا أن الغسيل هنا يجب أن يكون بحمض البوريك (١ ٪) بدلا من محلول بيكربونات الصوديوم .

البروم في العين

تغسل العين جيداً بالماء ثم بمحلول بيكربونات الصوديوم (١ ٪) :

الزجاج في العين

يزال الزجاج المنفرد بلطف من العين بملقط أو يغسل العين بالماء في حمام العين ويستدعى الطبيب في الحال .

والآلام المتسببة عن الحوادث البسيطة للعين يمكن تخفيفها بوضع نقطة من زيت الخروع في ركن العين .

الحرائق

الملابس المشتعلة :

يمنع الشخص المشتعل من الجرى أو التهوية للهب ويطرح المريض أرضاً ويلف ببطانية ضد الحريق بأحكام حول الملابس المشتعلة حتى تنطفىء النار .

المحاليل المشتعلة :

تطفأ مصابيح الغاز في المعمل وكذلك جميع الأجهزة الكهربائية القريبة من الحريق ويبعد كل شيء مشتعل ، والتحكم في الحريق يعتمد على حجمه ونوعه .

فمثلا إذا كان الحريق صغيراً كاحتراق محلول في كأس و دورق أو حمام زيتى فإنه يطفأ بقطعة من القماش مبلة بالماء وبذلك تخمد أنفاس الغاز في الحال لقلة الهواء .

أما إذا كان الحريق كبيراً فيستخدم الرمل الجاف في عملية الإطفاء ولذلك يجب توزيع جرادل الرمل الجاف في كل مكان في المعمل لاستعمالها عند اللزوم ويطفأ معظم النار من على مناضد المعمل باستخدام كمية كافية من الرمل . وإذا ما استعمل الرمل مرة وجب التخلص منه بعد ذلك إذ ربما يكون محتوياً على كميات كافية من المواد الملتهبة غير الطيارة (مثل النتروبنزين)

مع أن الرمل عامل مؤثر قوى فى إخماد اللهب إلا أن من مضاره تلف المواد التى عليها وتحطيم الأجهزة الزجاجية المحيطة بمنطقة اللهب من تأثير ثقل الرمل :

ويمكن بطريقة أخرى إطفاء الحرائق الصغيرة برابع كلوريد الكربون إذ يوجه مباشرة إلى اللهب بكميات ضخمة وباستمرار من مضخة صغيرة خاصة (مثل مضخة إطفاء الحريق « بيرين ») وتغطية أبخرة رابع كلوريد الكربون الثقيلة للمنطقة المشتعلة هى التى تتسبب فى إخماد النار .

ويجب أن يراعى بوجه خاص ما يأتى :

(أ) عدم استعمال رابع كلوريد الكربون إذا كانت المادة المشتعلة صوديوم أو بوتاسيوم وإلا حدث انفجار هائل .

(ب) يجب تهوية المعمل فى الحال بعد إخماد النار للتخلص من الأبخرة السامة مثل الفوسجين .

(ح) عند إخماد زيت مشتعل أو مذيب عضوى يجب عدم استعمال الماء لأنه يساعد على إنتشار الغاز بينما يكون المخلوط من الرمل وكربونات الصوديوم تأثير قوى على الإطفاء .

السموم

إما أن تكون صلبة أو سائلة :

(أ) إذا كانت بالفم ولم تبلغ فى المعدة : يبصق من الفم فى الحال ويغسل الفم مراراً .

(ب) إذا ابتلع السم فى المعدة : يستدعى الطبيب فى الحال وفى هذه الأثناء يجب إعطاء جرعة ضد السم حسب طبيعة المادة السامة :

١ ـ أحماض بما فيها حمض الأكساليك : تخفف بشرب كميات كبيرة من الماء مصحوباً بماء الجير أو مستحلب المغنيسيا ويعطى اللبن بكثرة ولا تعطى مقيئات ؛

٢ ـ القلويات الكاوية : تخفف بشرب كميات كبيرة من الماء مصحوباً بالخل أو عصير الليمون أو البرتقال أو محاليل حمض اللكتيك أو الليمونيك ويعطى بكثرة ولا يعطى أى مقىء .

٣ ـ أملاح الغازات النقية : يعطى لبن أو بياض البيض .

٤ ـ مركبات الزرنيخ والزئبق : يعطى مقىء فى الحال (مثلا ملعقة شاى واحدة من الخردل وملعقة كبيرة من ملح الطعام أو كبريتات الخارصين فى كوب به ماء فاتر) .

الغاز :

يبعد المريض عن جو الغاز إلى الهواء الطلق وتفك الأربطة التي حول العنق فإذا ما استنشق المريض غاز الكلور أو البروم بكميات صغيرة وجب أن يستنشق أبخرة النوشادر أو يتغرغر بمحلول بيكربونات الصوديوم ثم يستحلب المريض حبات الأوكاليبتس (Eucalyptous Pastilles) أو يشرب روح القرفة أو النعناع المخفف لحماية الحنجرة والرئة .

أما إذا وقف التنفس أمكن عمل التنفس الصناعي للمريض .

ملحوظة :

يجب أن يلاحظ أن الحوادث الشائعة هي حوادث العين ولذلك وجب وضع نظارة على العين أثناء العمل بالمعمل أما إذا دخلت نقطة من مادة داخل العين وجب أن يغسلها الطالب في الحال بالماء حيث إن التأخير لبضع ثوان قد يؤدي إلى مرض عضال غير قابل للشفاء .

جدول الأوزان الذرية للعناصر الشائعة ورموزها

العنصر	الوزن الذرى	الرمز	العنصر	الوزن الذرى	الرمز
ألومنيوم	٢٦,٩٨١	Al	ليثيوم	٦,٩٤٠	Li
أنتيمون	١٢١,٧٦	Sb	مغنسيوم	٢٤,٣١٢	Mg
أرجون	٧٩,٩٤٨	A	زئبق	٢٠٠,٦١	Hg
زرنيخ	٧٤,٩١	As	موليبدنوم	٩٥,٩٥	Mo
باريوم	١٣٧,٣٦	Ba	نيون	٢٠,١٨٣	Ne
بزموت	٢٠٨,٩٨	Bi	نيكل	٥٨,٦٩	Ni
برزوم	٧٩,٩٠٩	Br	نتروجين	١٤,٠٠٨	N
كادميوم	١١٢,٤١	Cd	أوكسجين	١٦,٠٠٠	O
كالسيوم	٤٠,٠٨	Ca	فوسفور	٣٠,٩٧٣٨	P
كربون	١٢,٠١	C	بلاتين	١٩٥,٠٩	Pt
كلور	٣٥,٣٥٧	Cl	بوتاسيوم	٣٩,١٠٢	K
كروم	٥١,٩٩٦	Cr	سليكون	٢٨,٠٨٦	Si
كوبلت	٥٨,٩٤	Co	فضة	١٠٧,٨٧	Ag
نحاس	٦٤,٧٤	Cu	صوديوم	٢٢,٨٩٨	Na
فلور	١٨,٩٩٨٤	F	سترنشيوم	٨٧,٦٢	Sr
ذهب	١٩٦,٩٦٧	Au	كبريت	٣٢,٠٦	S
هيليوم	٤,٠٠٢	He	قصدير	١١٨,٧٠	Sn
هيدروجين	١,٠٠٨٠	H	يورانيوم	٢٣٨,٠٧	U
يود	١٢٦,٩٢	I	زينون	١٣١,٣٠	Xe
حديد	٥٥,٨٥	Fe	خارصين	٦٥,٣٨	Zn
رصاص	٢٠٧,٢١	Pb	زركون	٩١,٢٢	Zr

توجيهات للطلبة

١ – يجب المحافظة على المواعيد المحددة للدروس المعلية وأن تدخل المعمل بنظام وهدوء دون ضوضاء – وأن تقف فى المكان المحدد لك .

٢ – يجب لبس المعطف الأبيض محافظة على ملابسك :

٣ – يجب تدوين جميع المشاهدات والاستنتاجات وأن تتقيد بخطوات العمل فى كل تجربة :

٤ – يجب أن تحافظ على مكانك نظيفاً ولا تلق بعيدان الثقاب أو أوراق الترشيح فى الأحواض أو على المنضدة بل القها فى صندوق المهملات .

٥ – بعد استخدام الزجاجات الموجودة على الرفوف يجب إعادتها إلى مكانها مع إحكام إغلاقها – ولا يجوز تركها على المنضدة حتى يتسنى لغيرك استعمالها .

٦ – يجب فتح صنبور المياه لبرهة عند إلقاء الأحماض المركزة فى الأحواض حتى تصبح مخففة منعاً لتآكل أنابيب الصرف :

٧ – يجب عدم الإسراف فى استعمال المياه أو الكهرباء أو الغاز أو المواد الكيماوية التى تقوم باستخدامها :

٨ – على كل طالب أن يلم – بالإرشادات الخاصة بالإسعافات الأولية والحريق .

رقم الإيداع	١٩٨٢/٥٥٥٣
الترقيم الدولى	ISBN ٩٧٧-٠٢-٠٢٧٥-٤

٣/٨٢/٥٥

طبع بمطابع دار المعارف (ج. م. ع.)

03955